

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques André MARTIN

1^{ère} THÈSE :

*Sur la résonance magnétique nucléaire du fluor
dans les monofluoroalcools.*

2^{me} THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 Mai 1967 devant la Commission d'Examen.

MM. P. GRIVET : PRÉSIDENT

J. JULLIEN	}	EXAMINATEURS
J. GUY		
G. BENE		
J. LEVISALLES		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549003_0026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques André MARTIN

1^{ère} THÈSE :

*Sur la résonance magnétique nucléaire du fluor
dans les monofluoroalcools.*

2^{me} THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Présentées par le candidat

Soutenues le 9 Mai 1967 devant la Commission d'Examen.

MM. P. GRIVET : PRÉSIDENT

J. JULLIEN	}	EXAMINATEURS
J. GUY		
G. BENE		
J. LEVISALLES		

Monsieur le Professeur GRIVET, Directeur de l'Institut d'Electronique Fondamentale, qui m'a accueilli dans son laboratoire et procuré les importants moyens matériels nécessaires à ce travail, a porté un intérêt constant à mes recherches et n'a cessé de me prodiguer encouragements et conseils. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs JULLIEN et LEVISALLES qui m'ont proposé d'étudier des composés originaux synthétisés dans leurs laboratoires et ont été pour moi des guides précieux en chimie organique.

Je suis très reconnaissant à Messieurs les Professeurs GUY et BENE d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse mes remerciements et l'expression de ma vive sympathie aux chercheurs qui ont synthétisé les composés étudiés : Mesdames JACQUESY et RUEDLER, Messieurs ARANDA et RAMANADIN. Une grande partie de ce travail est le résultat de notre étroite collaboration.

Je remercie très sincèrement Madame HURON pour son aide efficace lors du calcul des spectres sur ordinateur au Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée.

Je prie Monsieur le Professeur JACQUES d'accepter mes remerciements pour avoir fait enregistrer dans son laboratoire du Collège de France les spectres à 100 MHz.

Mon amicale reconnaissance va enfin à tous ceux qui m'ont aidé par leurs discussions au cours de ce travail, et en particulier à Messieurs LASZLO et DUVAL.

INTRODUCTION

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) de ^{19}F en milieu liquide présente des caractéristiques très proches de celle de ^1H . Le noyau de fluor a en effet même spin $1/2$ que le proton, un rapport gyromagnétique voisin, et l'intensité de ses signaux d'absorption est du même ordre. Les déplacements chimiques du fluor et les constantes de couplage fluor-fluor ou fluor-hydrogène sont par contre d'un ordre de grandeur supérieur aux déplacements chimiques de l'hydrogène et aux constantes de couplage hydrogène-hydrogène.

Cet élément a fait très tôt l'objet d'études de R.M.N., essentiellement dans les composés perfluorés en raison de leur facilité d'obtention. Les molécules ne possédant que très peu d'atomes de fluor, plus difficiles à synthétiser, ont été jusqu'à présent peu étudiées. Nous nous sommes donc intéressés à des séries de substances monofluorées, essentiellement des monofluoroalcools, qui pouvaient nous être fournis par deux laboratoires de chimie. Les fluoroalcools acycliques, les cyclopentanol, indanol et tétralol ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie Structurale de la Faculté des Sciences d'ORSAY, les stéroïdes fluorés au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de NANCY.

Notre but a été, dans un premier stade, d'établir ou de confirmer la structure des molécules en utilisant les renseignements immédiats apportés par le spectre du fluor. Nos conclusions s'ajoutent à celles tirées des méthodes purement chimiques, de la spectroscopie infrarouge ou ultraviolette, et de la R.M.N. des hydrogènes, méthodes mises en œuvre dans les laboratoires où se faisait la synthèse.

Notre préoccupation essentielle a été ensuite de trouver et, si possible, d'interpréter les relations entre la valeur des paramètres de R.M.N. et la structure. De nombreuses analogies avec les résultats des spectres protoniques peuvent être attendues. Cependant, les paramètres relatifs au fluor étant bien supérieurs à ceux des protons et la précision des mesures pratiquement la même, il nous a paru possible dans des cas parallèles d'arriver à des conclusions plus précises ou même de mettre en évidence des phénomènes nouveaux.

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons enregistré les spectres du fluor sur un spectromètre VARIAN 4302, ou DP 60, associé à un électroaimant V 4012 A HR. Nous utilisons ce dernier au champ maximum qu'il peut fournir en conservant une très bonne homogénéité, soit 14100 gauss; la fréquence de résonance des noyaux de fluor dans ce champ est 56,44 MHz.

L'installation de cet appareillage dans des conditions permettant d'obtenir, d'une façon permanente et pratique, les meilleures performances, s'est révélée assez délicate surtout en ce qui concerne l'électroaimant. Il nous a fallu par ailleurs mettre au point un certain nombre de techniques annexes, pour la bonne définition de la concentration et de la température des échantillons étudiés.

Une partie des spectres des hydrogènes a été enregistrée sur ce spectromètre DP 60 à 60 MHz, fréquence correspondant au champ de 14100 gauss. Une autre partie a été enregistrée sur un spectromètre VARIAN A 60 opérant aussi à 60 MHz, et quelques spectres ont été également réalisés à 100 MHz sur un HA 100. Nous ne ferons aucun commentaire sur l'utilisation de ces deux derniers spectromètres, le premier étant d'ailleurs d'usage très courant.

1- L'APPAREILLAGE FONDAMENTAL

A- Le spectromètre

La fréquence de l'émetteur et du récepteur a été ramenée de 60 MHz à 56,44 MHz par changement des quartz pilotes et réaccord des circuits. La mesure de la fréquence avec un compteur HEWLETT PACKARD 5245 L a donné une valeur variant d'un jour à l'autre de quelques hertz autour de 56 442 100 Hz, et une stabilité à court terme meilleure que 0,1 Hz soit $2 \cdot 10^{-9}$.

La sonde est du type de BLOCH, le couplage entre les bobines pouvant être ramené à une très faible valeur grâce à quatre petits circuits de compensation: les "paddles", réglables en position; deux servent au réglage grossier et les deux autres au réglage fin. Un réglage étant effectué avec un échantillon donné, le couplage résiduel peut varier légère-

ment lorsqu'on change d'échantillon; il varie aussi, et très fortement, lorsque la température de la sonde varie.

Le récepteur comporte une détection de phase sur la haute fréquence permettant de choisir le mode du signal de résonance indépendamment du couplage résiduel; ce mode est l'absorption dans nos expériences. Nous avons utilisé une bande passante du récepteur de 25 Hz donnée par la position 2 du sélecteur; il faut noter que la bande passante de l'ensemble est en fait plus étroite en raison de l'amortissement de l'enregistreur G 10 et qu'il est possible de la modifier légèrement en réglant cet amortissement. La position 3 du sélecteur donne une bande passante de 3 Hz, trop faible pour les vitesses de balayage du champ employées.

Les variations du couplage résiduel ont par contre une influence sur

- le gain du récepteur: ce gain diminue lorsque le couplage augmente.

Nous avons travaillé avec le couplage minimal, ce qui donne le gain maximal

- la composante continue du signal; en particulier, les variations du couplage dans les expériences à température variable provoquent une dérive de la ligne de base très gênante tant que la température ne s'est pas stabilisée. Ce dernier inconvénient est supprimé par l'utilisation de l'intégrateur découpleur V 3521 A. La stabilisation de la ligne de base est effectuée en modulant le champ magnétique à une fréquence de l'ordre de 2 KHz et en opérant une détection de phase du signal à cette fréquence: la composante continue est supprimée ainsi que les effets de sa dérive. De plus, il est alors possible de changer le gain du récepteur au cours d'un même enregistrement pour faire ressortir les raies les plus faibles ou amoindrir les plus intenses, sans changer la position de la ligne de base. Le système laisse la possibilité d'étalonner les spectres par la méthode des bandes latérales en modulant la fréquence de l'émetteur.

B- L'électroaimant

C'est l'électroaimant V 4012 A-HR de 12 pouces adapté au spectromètre.

1- Homogénéité

Il est possible d'obtenir couramment une homogénéité de l'ordre de 0,3 Hz à 60 MHz, soit $5 \cdot 10^{-9}$, en effectuant les réglages suivants:

- a- cyclage: il s'agit d'obtenir en fonction de la distance à l'axe des pièces polaires une variation du champ magnétique en forme de cuvette, cette forme étant celle qui permet d'obtenir le champ le plus uniforme à l'intérieur d'un échantillon cylindrique. L'opération consiste à atteindre la valeur H_0 de résonance en s'arrêtant pendant un temps déterminé à une valeur intermédiaire H_1 supérieure à H_0 . Pour notre électroaimant, nous avons déterminé empiriquement la durée de cette étape intermédiaire comme étant de l'ordre de une minute avec les caractéristiques suivantes:

	Potentiomètre	Courant (A)	Champ (gauss)
H ₀	14-080	1,55	14100
H ₁	14-330	1,65	14500

Tableau I- Point de fonctionnement normal et point de cyclage de l'électroaimant.

b- correction du gradient de champ selon Y: on opère à l'aide du "field trimmer" qui provoque mécaniquement une très légère déformation de la carcasse de l'électroaimant. La direction Z est celle du champ H₀, Y la direction perpendiculaire à Z et parallèle au plan moyen de la carcasse.

c- réglage du courant dans les bobines de correction qui permettent d'agir sur le gradient Z et la concavité de la cuvette: ces bobines sont fixées sur les pièces polaires; pour qu'elles puissent agir correctement il est indispensable que la sonde soit positionnée exactement en leur centre.

2- Stabilité

Il est indispensable, pour que l'on puisse effectuer les réglages précédents et pour que ces réglages se conservent que la stabilité du champ soit meilleure que $5 \cdot 10^{-9}$.

a- stabilisation du courant: l'alimentation V 2100 B possède une régulation par lampes triodes placées en série dans le circuit, qui permet d'obtenir une stabilité de l'ordre de 10^{-6} . Cette alimentation est refroidie par une circulation d'air qui évacue une puissance de l'ordre de 3 KW; elle a été placée pour cela dans un habitacle mis en communication avec une gaine d'aération du bâtiment.

b- stabilisation du flux: la stabilité finale est obtenue à l'aide d'un stabilisateur de flux dit "super stabiliser", lequel permet également d'effectuer les balayages lents pour l'enregistrement des spectres. Les vitesses de balayage utilisées sont comprises entre 0,8 et 1,7 Hz/s pour les spectres de fluor aux raies étroites données par les composés acycliques, et de l'ordre de 3 Hz/s pour les spectres aux composantes plus larges des composés cycliques.

c- stabilisation de la température: l'homogénéité qui, pour être atteinte, demande des réglages longs et minutieux, ne peut se conserver même sur un court intervalle de temps que si la stabilité thermique de l'électroaimant est parfaite. Il faut pour cela que l'eau de refroidissement soit à température fixe: nous utilisons dans ce but le thermostat U 3520 à circuit de refroidissement fermé rempli d'eau distillée, utili-

sant l'eau de la ville comme source froide, lequel fixe la température de l'eau entrant dans l'électroaimant à 0,1° près. Ce dispositif a en outre le gros avantage de protéger les fines tuyauteries de l'électroaimant contre un très rapide encrassage par l'eau de la ville. Cet appareil, présenté par le constructeur comme accessoire, est en fait de première nécessité.

Il faut aussi isoler l'électroaimant des variations de température de l'air ambiant; cet isolement est réalisé par plusieurs épaisseurs de laine de verre et une caisse en bois doublée intérieurement de clégécel ouverte en avant et en arrière de l'entrefer; ce dispositif nous a donné toute satisfaction. La pièce étant assez grande sa température ne varie pas de plus de 2° au cours d'une journée à condition de laisser portes et fenêtres fermées dans la mesure du possible; dans ces conditions, il ne nous a pas semblé nécessaire d'installer une véritable thermostatisation de la pièce. La température de l'eau de refroidissement est réglée à 3° environ en dessous de la température ambiante pour que cette dernière soit voisine de la température d'équilibre de l'électroaimant. Il faut environ trois jours pour que l'électroaimant atteigne sa température d'équilibre, et il est indispensable de le laisser fonctionner en permanence pour un travail continu.

C - Installation générale

Le courant électrique triphasé 115-200 V est fourni par trois stabilisateurs monophasés DRUSH RS 1 de 5 KVA; ce dispositif améliore la régularité des performances de l'ensemble, et allonge très sensiblement la durée de vie des tubes électroniques.

Nous avons trouvé nécessaire de soigner l'insonorisation de la pièce pour pouvoir travailler continûment sur le spectromètre. Les stabilisateurs de courant et le thermostat de l'eau de l'électroaimant, dont la pompe est particulièrement bruyante, sont situés dans un local voisin indépendant. L'alimentation de l'électroaimant est placée dans un habitacle hermétique ne laissant apparaître que le panneau avant où sont groupés les organes de commande et de contrôle.

2 - LES TECHNIQUES DE MESURE

A - Etalonnage des spectres

La méthode employée est celle des bandes latérales. Pour le fluor nous avons ainsi modulé le générateur à des fréquences allant jusqu'à 12 KHz. Nous avons d'abord utilisé le générateur basse fréquence HEW-LETT-PACKARD 200 CD équipant le spectromètre et, du même constructeur, un compteur de fréquence 5245 L à commande automatique et affichage permanent, ce qui facilite les lectures de fréquence. A 12 KHz, la stabilité du générateur basse fréquence est à peine suffisante et l'affichage d'une fréquence de cet ordre, à quelques hertz près, pose un

problème très délicat .

Nous avons par la suite rendu cette opération plus facile et plus précise en utilisant le générateur de signal digital SCHLUMBERGER FS 1; celui-ci donne la fréquence désirée sur simple affichage numérique avec une précision de 10^{-7} et le compteur de fréquence n'est plus nécessaire. De plus, la génération pour interpolation de bandes latérales séparées par un nombre entier de dizaines ou de centaines de hertz se fait rapidement par manipulation d'un seul bouton. Signalons aussi que, dans les expériences de découplage, la possibilité de faire varier la fréquence hertz par hertz facilite beaucoup la recherche des conditions optimales .

Pour pouvoir disposer d'assez de puissance dans ces expériences nous avons adjoint au générateur un amplificateur basse fréquence. Celui-ci est nécessaire également dans les étalonnages des spectres d'hydrogènes car le générateur fournit une tension nettement insuffisante aux fréquences inférieures à 300 Hz .

Pour déterminer les fréquences correspondant aux diverses raies d'un spectre situées entre ou à l'extérieur de deux bandes latérales, il reste ensuite à effectuer une interpolation ou une extrapolation linéaire. Nous avons grandement facilité cette opération de routine et amélioré sa précision en l'automatisant partiellement . Nous utilisons pour cela une machine à calculer électrique OLIVETTI TETRACTYS selon un processus ne nécessitant aucune réintroduction de donnée en cours d'opération. La machine peut d'autre part effectuer les calculs relatifs à une raie pendant que l'opérateur pointe la raie suivante, en sorte que la durée de ces calculs ne compte plus que pour très peu dans la durée totale de l'étalonnage .

B- Détermination de la concentration des solutions

La réalisation et la conservation dans des tubes échantillons de solutions de concentration bien connue avec des solvants très volatils n'est pas possible si ces tubes sont fermés par des bouchons de liège ou de polyéthylène . Le procédé habituellement utilisé est alors le scellement des tubes, ce qui ne permet pas le changement de concentration . Ce procédé devient d'autre part assez onéreux si l'on emploie des tubes de précision, ceux-ci pouvant difficilement être réemployés; ces tubes qui doivent avoir des cotes très précises pour pouvoir tourner rapidement sans diminuer la résolution, sont en effet nécessairement coûteux .

Pour éviter ces inconvénients, nous avons réalisé le bouchon étanche en téflon représenté sur la figure 1, qui s'adapte sur les tubes de précision du commerce . La fermeture s'effectue en maintenant fixe le tube T et la tête de la vis V, et en serrant l'écrou E délicatement car un serrage trop énergique pourrait faire éclater le tube . Ce bouchon nous a donné toute satisfaction , même avec un solvant aussi volatil que

CCl_3F qui bout à 24°C , et jusqu'à des températures de l'ordre de 90°C . L'étanchéité permet d'autre part d'agiter très efficacement le contenu et donc de réaliser directement les solutions dans le tube. Les quantités de solvant et de soluté sont déterminées par pesée sur une balance uniplateau METTLER H 15 au $1/10$ de milligramme, ce qui donne une précision suffisante sur la concentration. Il est très facile d'ouvrir et de refermer le tube pour rajouter du solvant et opérer à dilution plus grande.

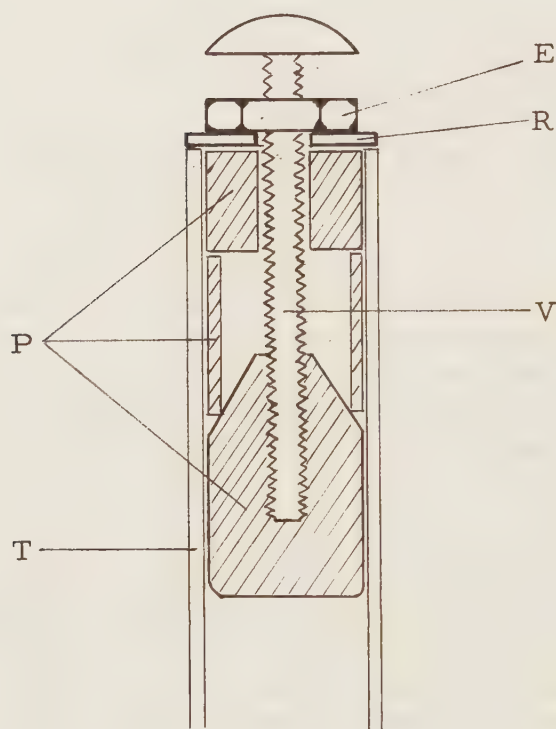


Figure 1- Bouchon pour tube échantillon;
T: tube- P: pièces en téflon- V: vis de
laiton- E: écrou- R: rondelle.

C- Contrôle et mesure de la température .

Nous avons utilisé le système V 4331 THR qui comporte essentiellement:

- une bobine réceptrice montée dans une enceinte dewar qui permet le passage d'un gaz circulant autour du tube échantillon
- une résistance chauffante et son dispositif d'alimentation pour échauffer ce gaz .

Pour les températures au dessus de l'ambiante, nous utilisons comme gaz l'air comprimé du laboratoire après lui avoir fait traverser un filtre et deux détendeurs en série . Ces détendeurs assurent à l'entrée du V 4331 une bonne stabilité de la pression, donc du débit . La pression de travail choisie est de 5 cm de mercure . Pour les températures en dessous de l'ambiante il n'est plus possible d'utiliser de l'air en raison des condensations qui se produisent dans les circuits . Nous avons trouvé très commode de prendre de l'azote gazeux provenant de l'ébullition d'azote liquide . L'ébullition est provoquée par une résistance chauffante plongeant dans le récipient d'azote liquide, un container usuel de 25 litres; le réglage du débit d'azote vaporisé s'effectue par modification du courant dans la résistance . Ce réglage une fois fait, le débit varie lentement au cours du temps en raison du réchauffement du container, ce qui influe sur la stabilité de la température de l'échantillon . Nous avons donc stabilisé le débit en fixant la pression à l'entrée du V 4331; ceci est obtenu en laissant s'échapper l'air des détendeurs dans l'atmosphère à travers un tuyau de fuite et en mettant en communication par un conduit de forte section la chambre de détente du dernier détendeur avec l'entrée du V 4331 . Le débit d'azote est réglé pour donner, lorsque ce conduit est fermé, une pression de l'ordre de 6 cm de mercure . Lorsque le conduit est ouvert, le dernier détendeur permet de régler la pression entre zéro et 6 cm de mercure et l'excès d'azote passe dans la chambre de détente pour être évacué avec l'air . La pression de travail choisie est là aussi de 5 cm de mercure .

La mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan placé dans le courant gazeux près de la bobine réceptrice . Nous avons calibré le système à l'aide d'un thermocouple semblable préalablement étalonné et placé dans un tube échantillon au niveau de la bobine réceptrice; les effets de l'écart de température entre l'endroit où se trouve la soudure du thermocouple de mesure et l'échantillon, d'une part, et de la différence entre la force électromotrice de ce thermocouple et la table d'autre part, se trouvent ainsi éliminés . Il est possible d'obtenir de cette façon une précision de l'ordre de 0,1 à 0,5° . La stabilité de température obtenue, entre -70° et +100°C, est très suffisante pour l'enregistrement d'un spectre . Il serait par contre nécessaire de monter une régulation à partir de l'indication du thermocouple de mesure pour pouvoir travailler à une température bien constante sur un intervalle de temps de plusieurs dizaines de minutes .

CHAPITRE II

ANALYSE DES SPECTRES

1- GENERALITES

A- Calcul théorique des spectres

α- Principe du calcul

L'expression de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ d'un système de noyaux i pourvus de spin, appartenant à la même molécule d'un liquide, et placés dans un champ magnétique H_0 est bien connue; elle s'écrit en unités de fréquence:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{J}_z(i) \gamma_i (1 - \sigma_i) H_0 + \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \mathcal{J}(i) \cdot \mathcal{J}(j)$$

$\mathcal{J}(i)$ est l'opérateur de spin du noyau i , $\mathcal{J}_z(i)$ la composante de cet opérateur selon l'axe OZ antiparallèle à H_0 , γ_i est la valeur divisée par 2π du rapport gyromagnétique du noyau isolé, σ_i la constante d'écran de ce noyau et J_{ij} la constante de couplage entre les noyaux i et j . Le signe du premier terme, terme Zeeman, correspond ainsi à la convention la plus généralement suivie dans le domaine de la R.M.N.. Nous voulons faire remarquer que celle-ci est contraire à la convention habituelle en physique sans présenter par ailleurs d'avantage décisif sur cette dernière.

Il est commode, pour traiter théoriquement le phénomène de la résonance, de supposer que H_0 est constant et que c'est la fréquence ν du champ excitateur qui varie. L'hamiltonien peut alors s'écrire plus simplement:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{J}_z(i) \nu_i + \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \mathcal{J}(i) \cdot \mathcal{J}(j)$$

ν_i est une constante, la fréquence de Larmor ou fréquence de résonance du noyau i dans les conditions de l'expérience:

$$\nu_i = \gamma_i (1 - \sigma_i) H_0$$

Les fonctions de base choisies étant les simples produits des fonctions d'ondes de spin des noyaux individuels, la diagonalisation de l'hamiltonien peut alors se faire algébriquement pour les cas les plus simples, ou numériquement grâce aux calculatrices électroniques pour les cas les plus compliqués. La connaissance des fonctions propres permet de calculer l'intensité des transitions sous l'effet du champ de radiofréquence, tandis que celle des valeurs propres donne la fréquence de ces transitions.

β - Analyse sous-spectrale

Nous sommes ici en présence de noyaux d'hydrogène A, B... et de fluor X dont les fréquences de résonance sont très différentes. Ainsi les éléments de $\mathcal{H}$ non diagonaux, entre fonctions d'ondes pour lesquelles le nombre quantique magnétique m_x n'est pas le même, peuvent être totalement négligés et l'hamiltonien se scinde en deux parties: l'une formée des états pour lesquels $m_x = +1/2$, et l'autre des états pour lesquels $m_x = -1/2$. Il revient au même de dire que m_x est un bon nombre quantique. Les transitions du fluor se font entre un état d'une partie et un état de l'autre partie, celles des hydrogènes entre les états de la même partie. Le spectre des hydrogènes est donc de façon pratiquement rigoureuse la superposition de deux sous-spectres d'égale intensité: le sous-spectre correspondant à $m_x = +1/2$, construit à partir des fréquences de résonance "effectives" $\nu_A + 1/2 J_{AX}$, $\nu_B + 1/2 J_{BX}$... et celui correspondant à $m_x = -1/2$, construit à partir de $\nu_A - 1/2 J_{AX}$, $\nu_B - 1/2 J_{BX}$... Cette propriété est précieuse pour l'interprétation de nos spectres car elle permet, une fois les deux sous-spectres identifiés, d'analyser ceux-ci séparément sans s'occuper du fluor. D'autre part, il apparaît que la condition pour que l'ensemble du spectre soit du premier ordre est que chaque sous-spectre soit lui même du premier ordre. Enfin, notons qu'il est possible de faire du découplage hydrogène-hydrogène à l'intérieur d'un seul sous-spectre, ce qui permet d'identifier celui-ci.

Certains de nos composés comportent un groupement méthyle, dont les trois hydrogènes magnétiquement équivalents H_r ont une fréquence de résonance nettement différente de celle des autres hydrogènes. Nous pourrions alors considérer de même avec une très bonne approximation que le spectre des hydrogènes, autres que ceux du méthyle, et du fluor est la superposition de quatre sous-spectres. Ceux-ci sont construits à partir des fréquences de Larmor "effectives" $\nu_A + m_R J_{AR}$, $\nu_B + m_R J_{BR}$..., où m_R est le nombre quantique magnétique total du méthyle, soit

$-3/2, -1/2, +1/2$ où $+3/2$, et leurs intensités sont dans le rapport 1, 3, 3, 1(1).

On peut noter finalement que l'analyse d'un spectre du premier ordre n'est pas autre chose que la généralisation des principes cités ici à tous les groupes de noyaux du système considéré, chaque sous-spectre se réduisant alors à une raie unique.

B- Enregistrement des spectres

1- Mode de balayage.

Pour des raisons de commodité expérimentale, les spectres de résonance magnétique nucléaire sont en fait presque toujours enregistrés en maintenant la fréquence fixe et en faisant varier le champ H_0 ; il en est ainsi dans nos expériences. Si le balayage de champ réalisé est très petit en valeur relative, le spectre obtenu est semblable au spectre calculé en balayage de fréquence pour une valeur moyenne du champ: c'est le cas pour un spectre de protons seul ou d'un fluor seul. Par contre ce n'est plus vrai pour un balayage important, comme celui nécessaire à l'observation du spectre des noyaux de ^{19}F et ^1H du même système de spin, lorsque le spectre n'est pas du premier ordre. Il est donc indispensable, comme nous l'avons fait, d'enregistrer les spectres du fluor et celui des hydrogènes en effectuant un balayage de champ autour de la même valeur H_0 , en modifiant la fréquence en conséquence.

Nos spectres de fluor et d'hydrogènes sont présentés, conformément à la convention universellement adoptée, avec le champ magnétique croissant de gauche à droite. Nous pouvons alors remarquer que les transitions qui ont la plus grande énergie d'après le calcul théorique apparaissent aux champs les plus bas, autrement dit que l'échelle des énergies croît de droite à gauche. Par ailleurs les spectres sont étalonnés non en unités de champ magnétique, mais en unités de fréquence. Le sens inverse de présentation aurait donc été plus logique; nous nous sommes cependant conformé ici à l'usage courant.

2- Repérage

Comme il est difficile de mesurer avec précision la fréquence de résonance ν_i d'un noyau i , on mesure en fait la différence $\Delta\nu_i$ entre ν_i et la fréquence de résonance ν_r d'un noyau de référence r de même espèce que i

$$\Delta\nu_i = \nu_i - \nu_r$$

$\Delta\nu_i$ est le déplacement chimique du noyau i par rapport au noyau r , compté en unités de fréquence. Les valeurs $\Delta\nu_i$ seront appelées elles aussi

"fréquence" dans le texte et notées en conséquence ν_i par un abus de langage universellement employé; l'ordre de grandeur de ces "fréquences" permet toutefois de les distinguer sans ambiguïté des fréquences réelles. Cet usage présente l'avantage de donner des nombres petits aisément manipulables. Enfin il est possible d'utiliser ces "fréquences" dans tous les calculs numériques puisque les spectres dépendent en fait non des fréquences elles-mêmes mais des différences de fréquences.

α - Spectre des hydrogènes

La raie de référence adoptée est le pic du tétraméthylsilane, ou T.M.S., mis en solution. Cette raie est située à droite de la quasi totalité des spectres et, pour éviter de manipuler constamment des nombres négatifs, les spectroscopistes ont pris l'habitude de compter les "fréquences" positivement vers la gauche. L'échelle ainsi définie, celle que nous utiliserons, a donc même sens que l'échelle des énergies de transitions du calcul théorique.

Le nombre sans dimension δ_i permettant de fixer le déplacement chimique d'un proton i par rapport à ceux du T.M.S. indépendamment du champ H_0 , est défini à partir de cette échelle de fréquence par

$$\delta_i = 10^6 \frac{\Delta \nu_i}{\nu_{\text{TMS}}} \approx 10^6 \frac{H_{\text{TMS}} - H_i}{H_r} \quad \text{p.p.m.}$$

Pour obtenir une échelle croissant de gauche à droite, le signe opposé est parfois utilisé. L'usage du paramètre $\tau = 10 - \delta$ a aussi été suggéré (2), mais ces variantes ne semblent pas présenter d'avantages notables et nous ne les adopterons pas.

Remarquons que δ_i est relié aux constantes d'écran des noyaux i et r par

$$\delta_i = \sigma_r - \sigma_i$$

Les constantes de couplage J_{ij} entre noyaux i et j seront toujours données en unités de fréquence et leurs signes seront déterminés par rapport à celui du couplage vicinal proton-proton pris positif comme il est admis désormais.

β - Spectres des fluors

Nous avons suivi la convention la plus généralement admise, proposée initialement par G. FILIPOVICH et G.V.D. TIERS (3), en prenant comme origine des déplacements chimiques la résonance de CCl_3F placé en référence interne, et comme sens positif celui des champs magnétiques croissants.

$$\delta_{\text{F}} = 10^6 \frac{H_{\text{F}} - H_{\text{CCl}_3\text{F}}}{H_{\text{CCl}_3\text{F}}} \quad \text{p. p. m.}$$

Cette échelle est de sens inverse à celle des déplacements chimiques des hydrogènes, ce qui est de toute évidence peu satisfaisant. Pour les calculs de spectres il est nécessaire d'adopter pour le fluor une échelle de fréquence de même sens que celle des hydrogènes et les déplacements chimiques du fluor s'expriment dans ce cas par

$$\delta_{\text{F}} = - 10^6 \frac{\Delta \nu_{\text{F}}}{\nu_{\text{CCl}_3\text{F}}} \quad \text{p. p. m.}$$

Les résonances de fluors étudiés étant toutes à des champs plus élevés que la référence, les fréquences correspondantes seront donc négatives.

C- Influence des conditions expérimentales sur les paramètres de R. M. N.

1- Déplacements chimiques

Pour obtenir des valeurs de déplacements chimiques du fluor comparables, il est nécessaire d'utiliser toujours le même solvant; G. FILIPOVICH et G.V.D. TIERS (3) proposent CCl_3F et ils notent ϕ^* les valeurs ainsi mesurées; ils soulignent d'autre part l'intérêt de déterminer la valeur ϕ résultant de l'extrapolation à dilution infinie afin d'éliminer toute influence du facteur concentration. Nous avons fait cette extrapolation pour un nombre important de composés en utilisant notre système de fermeture hermétique des tubes échantillons. D'autres composés ont été étudiés à une seule concentration de l'ordre de $10^\circ/\text{o}$ en volume, et on peut estimer d'après les extrapolations précédentes que l'écart entre les valeurs ϕ ainsi mesurées et les valeurs ϕ correspondantes ne dépasse pas 1 p.p.m.. Dans le cas des stéroïdes, nous avons trouvé CCl_3F peu satisfaisant comme solvant, et nous avons utilisé CCl_4 . Les déplacements

chimiques ainsi mesurés δ_X sont vraisemblablement très peu différents des ϕ^* à fraction molaire égale; pour le fluorocyclohexanol, nous l'avons trouvé supérieur à ϕ^* de 0,1 p.p.m..

L'influence de la température a été montrée peu importante: de l'ordre de 0,01 p.p.m. par degré. Certaines mesures, qui seront signalées dans le texte, ont été corrigées par interpolation linéaire pour correspondre à $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La plupart des mesures ont été effectuées à la température d'équilibre de la sonde qui ne diffère pas de la précédente de plus de 2 ou 3° ; ces mesures peuvent donc être considérées avec une bonne approximation comme correspondant à 25°C .

Les spectres des hydrogènes ont été en général réalisés avec CCl_4 comme solvant. Pour les spectres réalisés sur A 60 la température est de l'ordre de 35° , et pour ceux réalisés sur le DP 60, de 25° comme nous venons de le voir; cet écart, bien que notable, peut être considéré comme d'effet négligeable pour les protons autres que l'hydroxylique.

2- Constantes de couplage

Nous n'avons pas observé de différence sensible entre les constantes de couplage fluor-hydrogène mesurées dans CCl_3F sur le spectre du fluor, et celles mesurées dans CCl_4 sur le spectre des protons. D'autre part elles ne varient que très lentement avec la température.

Notons que les couplages avec l'hydrogène hydroxylique ne se manifestent pratiquement jamais par suite du phénomène d'échange entre molécules d'alcool différentes.

2 - SPECTRES DES COMPOSES ACYCLIQUES

Les fluoroalcools acycliques étudiés figurent précédés d'un numéro d'ordre dans le tableau 2; ils sont groupés d'après le nombre et le type des substituants sur le carbone fluoré et le carbone hydroxylé. La synthèse des fluoroalcools ne comportant pas le substituant phényle est décrite dans (4) et celle des fluoroalcools comportant ce substituant dans (5) et (6).

Les spectres du fluor ont été enregistrés avec CCl_3F comme solvant: le déplacement chimique du fluor est donc noté ϕ^* . Les valeurs obtenues par extrapolation à dilution infinie sont notées e. Certains composés ont été étudiés sur les mélanges qui étaient alors disponibles, notés M; il est très vraisemblable que, aux faibles concentrations employées de l'ordre de 10% en volume, l'effet des interactions entre fluoroalcools différents

N°	Fluoroalcools	Analyse non du 1 ^{er} ordre	ϕ^* ppm	$^3J_{FH}$ $\text{CH}_3\text{-CF}$	$^2J_{FH}$	$^3J_{FH}$ CF-CHOH	$^4J_{FH}$ Hz
1	$\text{CH}_2\text{F-CH}_2\text{OH}$		226,2	-	$47,7^{+0,3}$	$29,3^{+0,2}$	-
2	$\text{CH}_2\text{F-CHOH-CH}_3$	ABCR ₃ X	226,0	-	2 val.	$17,4^{+0,2}$	$1,63^{+0,05}$
3	$\text{CH}_2\text{F-CHOH-}\phi$	ABCX	220,6 e	-	2 val.	$14,2^{+0,2}$	-
4	$\text{CH}_2\text{F-COH(CH}_3)_2$		224,4	-	$47,9^{+0,2}$	-	$2,04^{+0,05}$
5	$\text{CH}_3\text{-CHF-CH}_2\text{OH}$	ABCR ₃ X	182,5	$23,6^{+0,2}$	$48,0^{+0,5}$	2 val.	-
6	$\text{CH}_3\text{-CHF-CHOH-CH}_3$ E		182,7	$24,1^{+0,2}$	$47,5^{+0,3}$	$15,0^{+0,6}$	$1,35^{+0,10}$
7	" T		183,5	$24,1^{+0,2}$	$48,3^{+0,2}$	$15,5^{+0,3}$	$0,81^{+0,10}$
8	$\text{CH}_3\text{-CHF-CHOH-}\phi$ E	ABR ₃ X	179,4 e	$24,0^{+0,2}$	$47,4^{+0,2}$	$12,0^{+0,3}$	-
9	" T	ABR ₃ X	180,7 e	$23,8^{+0,2}$	$49,0^{+0,4}$	$12,5^{+0,4}$	-
10	$\text{CH}_3\text{-CHF-COH(CH}_3)_2$		183,4	$24,4^{+0,2}$	$47,5^{+0,2}$	-	$1,44^{+0,10}$
11	$\phi\text{-CHF-CH}_2\text{OH}$	ABCX	186,5 e	-	$49,2^{+0,2}$	2 val.	-
12	$\phi\text{-CHF-CHOH-CH}_3$ E		190,6 e	-	$47,1^{+0,2}$	$15,5^{+0,3}$	$1,50^{+0,10}$
13	" T		182,9 e	-	$47,9^{+0,2}$	$14,4^{+0,3}$	$1,00^{+0,10}$
14	$\phi\text{-CHF-CHOH-}\phi$ E	ABX	183,9 *	-	$45,9^{+0,2}$	$12,8^{+0,3}$	-
15	" T	ABX	181,3 *	-	$48,0^{+0,2}$	$13,1^{+0,3}$	-
16	$\phi\text{-CHF-COH(CH}_3)_2$		188,4 e	-	$45,8^{+0,2}$	-	$1,52^{+0,05}$
17	$(\text{CH}_3)_2\text{CF-CH}_2\text{OH}$		148,8	$21,0^{+0,2}$	-	$19,5^{+0,3}$	-
18	$(\text{CH}_3)_2\text{CF-CHOH-CH}_3$		147,3	$21,6^{+0,1}$	-	$11,5^{+0,1}$	$0,75^{+0,04}$
19	$(\text{CH}_3)_2\text{CF-CHOH-}\phi$		146,6 e	$21,9^{+0,1}$	-	$11,2^{+0,2}$	-
20	$(\text{CH}_3)_2\text{CF-COH(CH}_3)_2$		151,7	$21,6^{+0,2}$	-	-	$0,95^{+0,06}$

Tableau 2- Paramètres du fluor des fluoroalcools acycliques en solution dans CCl_3F .

ϕ : C_6H_5 ; E : érythro ; T : thréo ; * : en solution dans CHCl_3
 8 + 12 + 13 : M_1 9 + 13 : M_2 16 + 19 : M_3

soit négligeable. Les fluoroalcools 14 et 15, insolubles dans CCl_4 et CCl_3F , ont été étudiés dans CHCl_3 .

Dans le tableau 2 sont indiqués, pour chaque composé, le type selon lequel le spectre a été analysé et les résultats relatifs au fluor; nous noterons que les constantes de couplage ont été obtenues par l'analyse complète du spectre constitué par les raies du fluor et celles des hydrogènes.

Les constantes de couplage à travers deux liaisons seront notées ^2J , à travers trois liaisons ^3J , etc Les ^2J sont dites constantes de couplage géminé, les ^3J constantes de couplage vicinal, les ^4J et au-delà constantes de couplage lointain.

A- Spectres du premier ordre

Une partie importante des composés acycliques étudiés donne des spectres du premier ordre, ou très proches de ce type. Les couplages du fluor avec les divers protons ou groupes de protons équivalents provoquent, dans le spectre du fluor, des décompositions en série qui peuvent conduire à un nombre de raies important. La reconstitution de ces décompositions donne directement les valeurs des constantes de couplage fluor-hydrogène et le nombre d'hydrogènes couplés au fluor pour chaque valeur, indications très sûres pour la confirmation de la structure de la molécule. Le spectre des hydrogènes permet de vérifier que l'analyse au premier ordre est valable, de lever une éventuelle indétermination sur l'attribution des constantes de couplage, et de confirmer les valeurs de celles-ci.

Les figures 2 à 5 donnent des exemples de ces spectres avec leur interprétation. On remarque sur les figures 3 et 4 la décomposition résultant du couplage lointain $^4\text{J}_{\text{FH}}$ avec le méthyle.

Ce type de spectre est désigné, selon la convention universellement admise, par un ensemble de lettres non voisines de l'alphabet convenablement indicées; chaque lettre désigne un type de noyau particulier, l'indice indique le nombre de noyaux du même type, ou noyaux équivalents; le noyau de fluor sera toujours désigné par X. Le spectre du n fluoro-2 butanol-3 thréo 7, par exemple, dont la partie relative au fluor est donnée sur la figure 4, peut être désigné comme du type $\text{AMP}_3\text{R}_3\text{X}$.

B- Spectres non du premier ordre

1- Généralités

a- Origines des écarts au premier ordre

Les spectres des composés acycliques peuvent s'écarter du type du premier ordre pour les raisons suivantes :

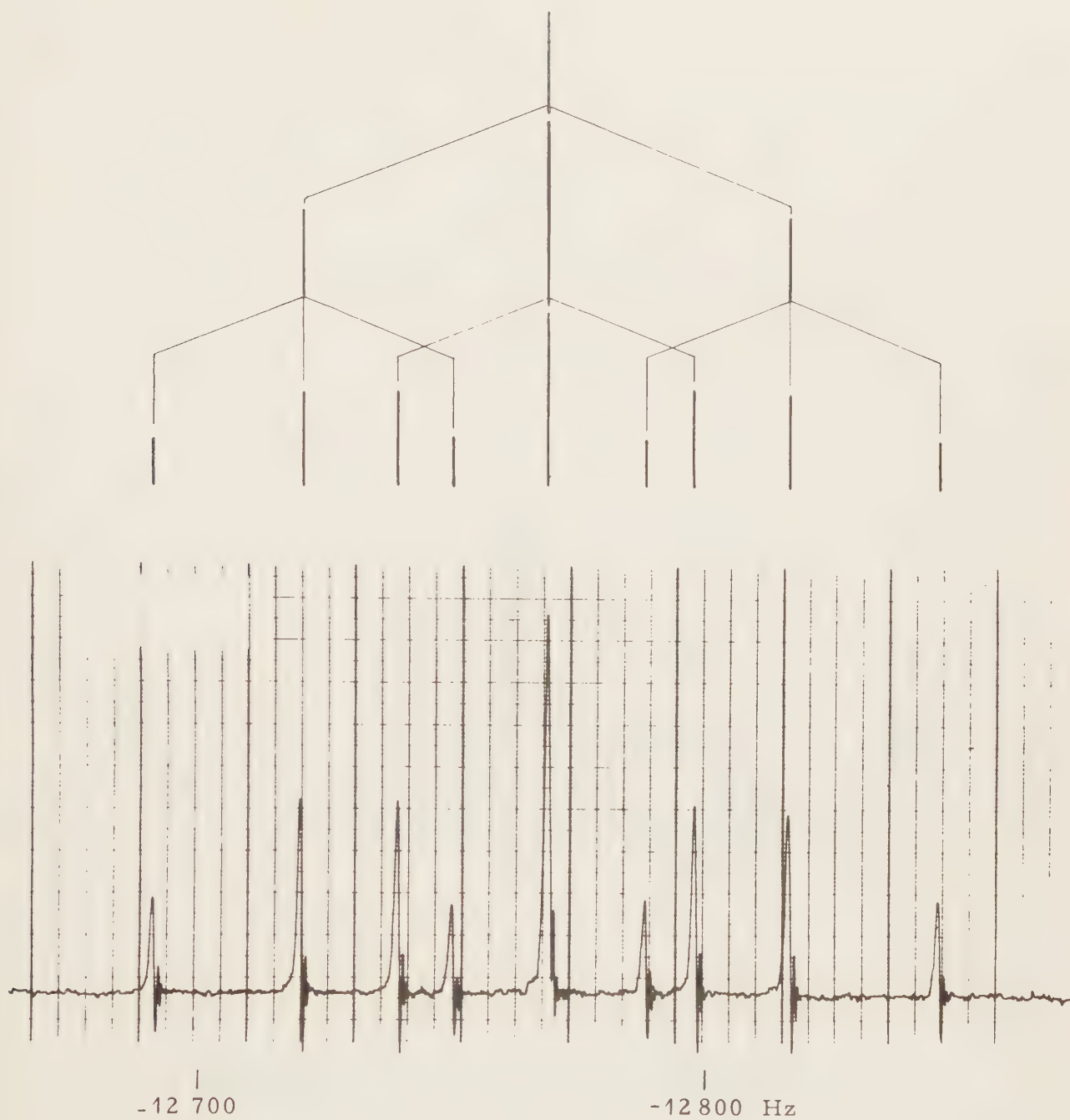


Fig. 2 - Spectre du fluor de $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{OH}$

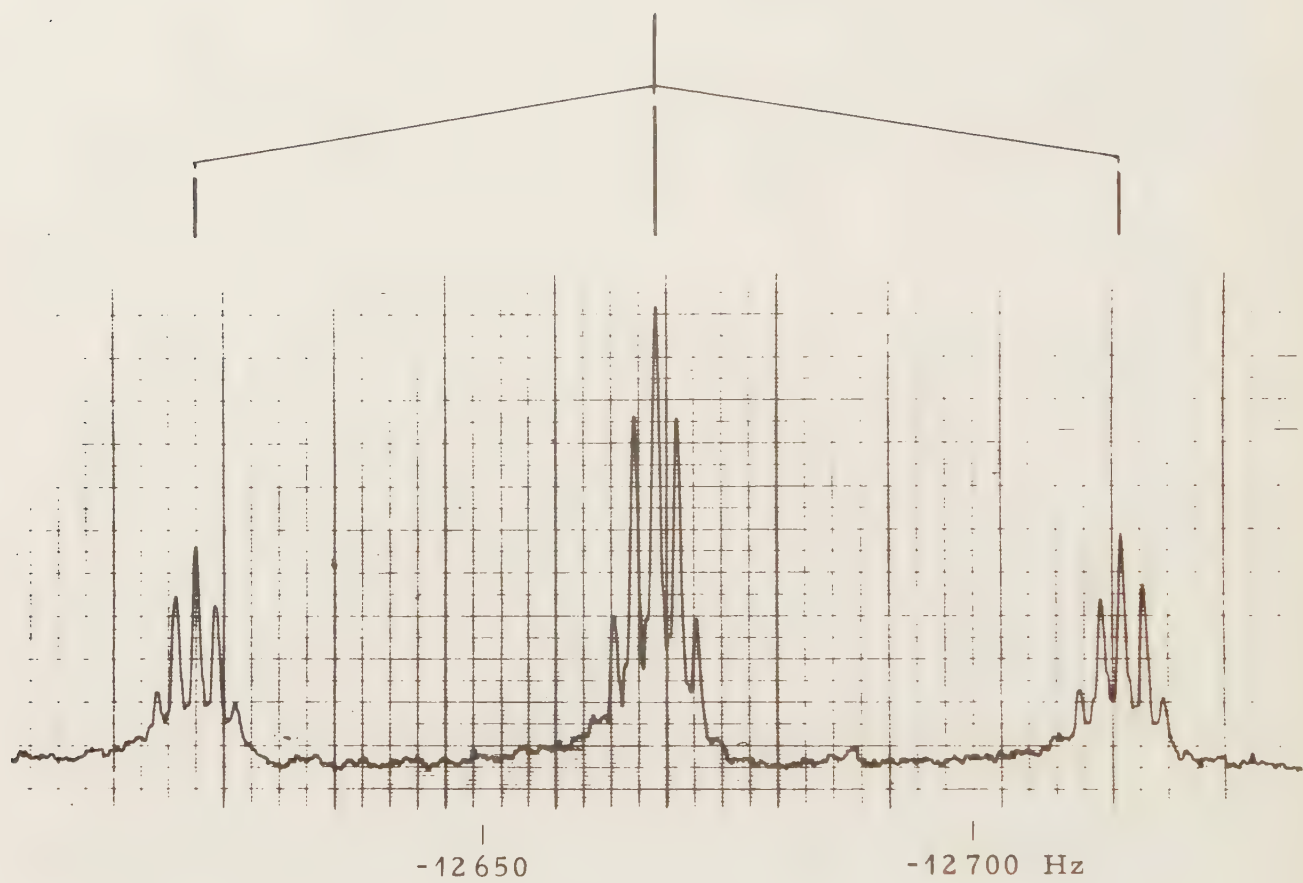


Fig.3 - Spectre du fluor de $\text{CH}_2\text{F}-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$

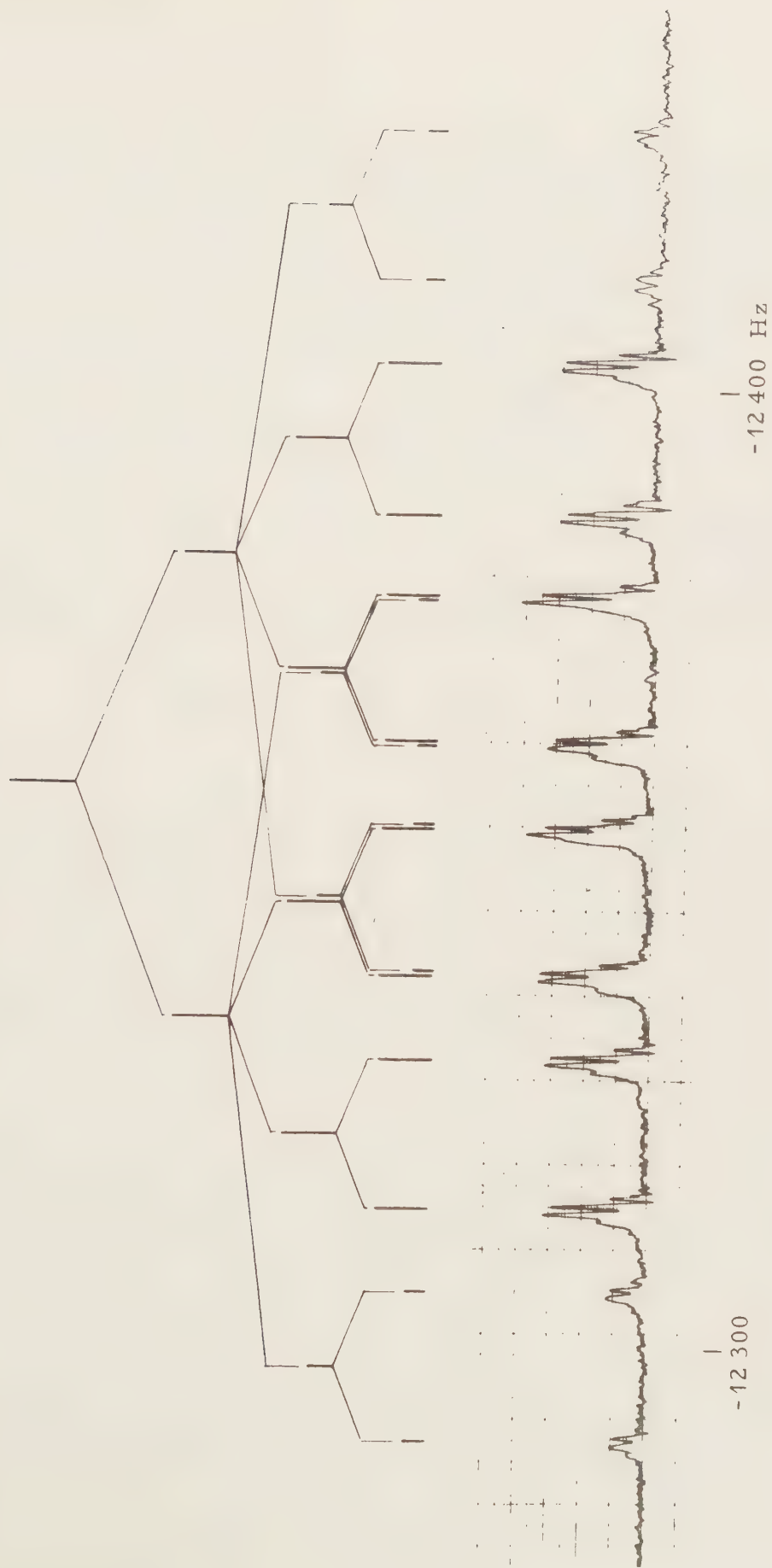


Fig.4 - Spectre du fluor de $\text{CH}_3 - \text{CHF} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ thréo

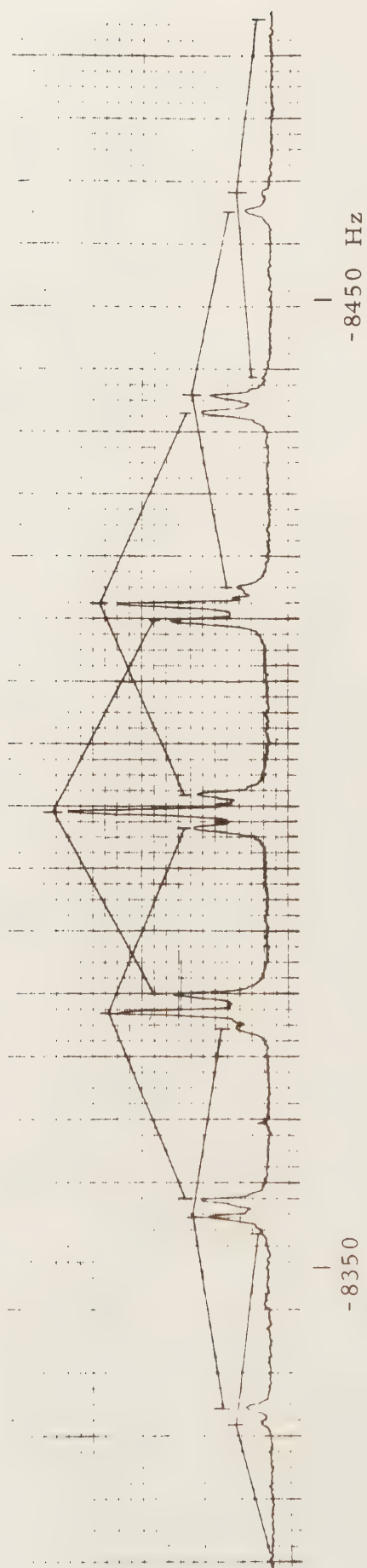


Fig. 5 - Spectre du fluor de $(\text{CH}_3)_2\text{CF}-\text{CH}_2\text{OH}$

α - la différence des fréquences de résonance des hydrogènes fixés sur des carbones voisins est du même ordre de grandeur que la constante de couplage entre ces hydrogènes. Rappelons que l'existence de cette condition doit être recherchée dans chaque sous-spectre séparément en considérant les fréquences de résonance "effectives" correspondantes, et qu'elles peuvent éventuellement ne se produire que pour un sous-spectre. Ces hydrogènes sont désignés dans le type de spectre par deux lettres voisines de l'alphabet, par exemple AB.

β - les hydrogènes fixés sur un même carbone ne sont pas magnétiquement équivalents par suite de la présence d'un carbone asymétrique voisin. La notation est la même que précédemment.

γ - les hydrogènes fixés sur un même carbone ont même fréquence de résonance mais des constantes de couplage différentes avec les hydrogènes voisins; ils sont désignés par la même lettre indexée différemment, par exemple AA'. Cette situation se présente pour les composés du type R-CH₂-CH₂-R'.

b- Méthodes d'analyse utilisées

α - traitement du type premier ordre.

Cette méthode nécessairement approchée, peut donner des résultats très voisins des paramètres cherchés si le spectre n'est pas trop éloigné du premier ordre. Nous l'avons utilisée pour le fluoroéthanol 1, dont le spectre est du type AA'MM'X pour la raison exposée précédemment en a- α . Le spectre des hydrogènes diffère assez peu d'un spectre du premier ordre, tandis que le spectre du fluor (figure 2) est parfaitement symétrique. Il est extrêmement probable que les constantes de couplage fluor-hydrogène mesurées soient correctes.

β -utilisation de la solution algébrique.

Une telle solution n'existe que dans les cas les plus simples; nous l'avons employée pour les spectres de type ABX (7) donnés par le diphenyl-1,2 fluoro-2 éthanol érythro 14 et son isomère thréo 15. Nous l'avons utilisée également pour les spectres de type ABR₃X du fluoro-2 phényl-1 propanol érythro 8 et de son isomère thréo 9, qui se ramènent au type ABX.

γ - calcul électronique.

Pour résoudre les cas plus complexes, nous avons utilisé le programme de calcul LAOCOON II de S. CASTELLANO et A.A.BOTHNER-BY (8) sur un ordinateur I.B.M. 704. Nous donnerons ici brièvement le principe du calcul.

Il est impossible d'extraire directement d'un spectre expérimental complexe les paramètres ν et J correspondant aux divers noyaux intéressés. Par contre, calculer numériquement le spectre correspondant à des paramètres donnés ne présente aucune autre difficulté que la longueur des calculs. Ce dernier inconvénient disparaît lorsque un ordinateur électronique est utilisé, et une méthode de résolution par essais successifs est concevable. Des valeurs plus ou moins approchées des paramètres sont d'abord empiriquement déterminées et le spectre correspondant calculé; puis, la comparaison de ce dernier avec le spectre expérimental est utilisée pour obtenir des paramètres améliorés qui serviront à l'essai suivant. Le cycle est réitéré jusqu'à ce que l'accord entre spectre calculé et observé soit jugé satisfaisant.

L'existence des erreurs de mesure fait que cet accord ne peut être absolument rigoureux et il faut caractériser pratiquement la "meilleure" solution possible. Dans le programme LAOCOON II la meilleure solution qui puisse être obtenue est définie comme celle pour laquelle la somme des carrés des résidus des fréquences calculées

$$\sum_i (\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}})_i^2$$

est minimum; les paramètres p_j correspondant à cette solution satisfont par conséquent aux équations

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \sum_i (\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}})_i^2 = -2 \sum_i (\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}})_i (\partial \nu_{\text{calc.}} / \partial p_j)_i = 0$$

Les corrections Δp_j à effectuer sur les paramètres p_j pour amener les raies calculées en coïncidence avec les raies observées sont définies par les équations

$$\sum_j \Delta p_j = \sum_j (\partial \nu_i / \partial p_j) \Delta p_j = (\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}})_i$$

où les $\partial \nu_i / \partial p_j$ sont calculables. Le nombre d'équations, égal au nombre de raies observées, est bien supérieur au nombre de paramètres: le système est alors résolu par la méthode des moindres carrés et il est possible de montrer que les Δp_j ainsi obtenus font converger les p_j vers la meilleure solution définie précédemment.

Après chaque nouvelle itération, l'écart quadratique moyen entre raies calculées et observées est déterminé, ce qui permet de suivre les progrès de l'ajustement entre celles-ci. Le processus est arrêté si cet écart quadratique moyen ne diminue plus sensiblement ou même commen-

ce à augmenter, et sinon lorsqu'un nombre déterminé d'itérations est atteint.

Les intensités des raies du spectre expérimental ne sont pas prises en considération dans le calcul; cependant leur comparaison aux intensités du spectre calculé à partir des meilleurs paramètres obtenus fournit une vérification précieuse de l'exactitude du procédé.

Lorsque le spectre correspond à des groupes de noyaux séparés par des écarts de fréquence importants, il n'est pas nécessaire d'introduire des nombres très grands pour ces écarts: le programme annule simplement les termes convenables non diagonaux de l'hamiltonien. Le programme tient également compte de l'égalité des paramètres résultants des symétries de la molécule. Enfin il fournit une erreur probable sur les meilleurs paramètres calculés, mais cette valeur n'est significative que dans certaines conditions.

Pratiquement, le programme se présente en deux parties; dans la première partie, le spectre correspondant aux paramètres choisis pour le premier essai est calculé; il est ensuite possible de mettre en correspondance raies calculées et raies du spectre expérimental si les paramètres d'essai sont suffisamment voisins des paramètres réels. C'est en fait dans le choix de ces valeurs d'essai que réside la principale difficulté de la mise en œuvre du programme. Des valeurs vraisemblables peuvent être déterminées d'après celles trouvées dans les composés dont la structure est très proche de celle du composé étudié; très utiles ou même indispensables sont aussi les méthodes d'analyse approchée ou partielle: comme celles que nous avons utilisées.

La deuxième partie du programme détermine les meilleurs paramètres à partir des fréquences mesurées. Il existe un nombre minimum de raies à choisir convenablement pour un type de spectre déterminé, nombre en dessous duquel la convergence du calcul n'est pas possible. Il est d'autre part souhaitable de fournir le plus grand nombre possible de fréquences expérimentales.

2- Spectres de type ABCX

Les propriétés de ce type de spectre ont été discutées par C. N. BANWELL et N. SHEPPARD (9). Notons que le spectre de X est dissymétrique et qu'il donne immédiatement la valeur de $J_{AX} + J_{BX} + J_{CX}$. Le spectre correspondant à l'ensemble A, B et C est la superposition de deux sous-spectres de type ABC. Le signe relatif de toutes les constantes de couplage peut être déterminé.



La figure 6 représente le spectre, enregistré sur A 60, des hydrogènes H_a , H_b et H_c pour l'alcool en solution dans CCl_3F ; il a été ajouté un peu d'eau lourde pour éliminer le pic de l'hydroxyle qui, assez large, se superposerait à la partie droite du spectre. Les protons du phényle ne sont pas couplés aux autres noyaux et donnent une raie non décomposée à 434 Hz. La figure 7 donne le spectre du fluor pour l'alcool en solution dans CCl_3F pur

α - Détermination des paramètres d'essai

Spectre des hydrogènes

Le triplet et le quadruplet situés vers les champs faibles correspondent à H_c et l'autre partie du spectre, à champ élevé, à H_a et H_b (figure 6). Ceci apparaît lorsque l'on compare la fréquence de résonance 325 Hz ainsi obtenue pour H_c avec celles données par les composés analogues 12 à 16, qui vont de 302 à 325 Hz; de même, pour les fréquences de résonance de H_a et H_b , nous obtenons des valeurs de l'ordre de 220 Hz compatibles avec celles données par 1, 5, 7 qui vont de 212 à 227 Hz. L'intégration fournit bien d'autre part un rapport très voisin de 1/2 entre les deux parties du spectre.

L'un des sous-spectres ABC, dont la notation $m_x = +1/2$ sera justifiée par la suite, est immédiatement repérable à son aspect A_2X "trompeusement simple" (11). C'est donc que $\nu_A^+ - \nu_B^+$, différence des fréquences de résonance effectives, et $1/2 (J_{AC} - J_{BC})$ sont petits devant J_{AB} ; nous prendrons donc $\nu_A^+ \sim \nu_B^+ \sim 235,0$ Hz, tandis que $\nu_C^+ = 350,1$ Hz. La constante de couplage apparente du doublet et du triplet a pour valeur $1/2 (J_{AC} + J_{BC}) = 5,5$ Hz. La position des raies de ce sous-spectre par rapport à celle des raies de l'autre sous-spectre montre que J_{AX} , J_{BX} et J_{CX} ont même signe.

Ce deuxième sous-spectre ABC, noté $m_x = -1/2$, est très sensiblement un ABX dont toutes les raies sont observables à part les deux raies de combinaison de X très faibles. Nous en tirons $|J_{AB}| = 12,6$ Hz, $2D^{++} = 19,8$ Hz pour le sous-spectre AB^{++} , $2D^{--} = 16,5$ Hz pour le sous-spectre AB^{--} , et $1/2 (J_{AC} + J_{BC}) = 5,5$ Hz pour l'écart entre les centres de ces sous-spectres. Les paramètres 2D sont ceux définis dans la référence (6) et les signes utilisés pour distinguer les sous-spectres seront justifiés par la suite. Le spectre de H_c donne de son côté $|J_{AC} + J_{BC}| = 10,7$ Hz pour l'écart des raies extérieures et $2D^{++} - 2D^{--} = 3,5$ Hz pour celui des raies intérieures, valeurs qui confirment l'identification des sous-spectres AB. Le calcul du rapport de l'intensité des raies intérieures de H_c à celle des raies extérieures donne 0,99 si J_{AC} et J_{BC} sont pris de même signe, et 0,50 dans le cas contraire. Le spectre expérimental montre la validité de la première hypothèse et nous prendrons selon la remarque faite page 18, J_{AC} et J_{BC} positifs. Nous en déduisons

$J_{AC} = 7,8 \text{ Hz}$, $J_{BC} = 3,1 \text{ Hz}$, valeurs en accord avec les résultats précédents, et $\nu_A^- = 216,6 \text{ Hz}$, $\nu_B^- = 203,6 \text{ Hz}$. Par ailleurs le spectre donne directement $\nu_C^- = 301,0 \text{ Hz}$.

Des paramètres ν_A^+ , ν_A^- , ν_B^+ , ... des deux sous-spectres ABC, nous tirons finalement

$$\begin{array}{ll} \nu_A = 225,8 \text{ Hz} & J_{AX} = \pm 49,1 \text{ Hz} \\ \nu_B = 219,3 \text{ Hz} & J_{BX} = \pm 18,4 \text{ Hz} \\ \nu_C = 325,6 \text{ Hz} & J_{CX} = \pm 31,4 \text{ Hz} \end{array}$$

Spectre du fluor

La raie centrale (figure 7) résulte de la coïncidence de deux des huit raies principales. L'écart entre les raies extrêmes vaut $|J_{AX} + J_{BX} + J_{CX}| = 98,8 \text{ Hz}$. Quatre raies de combinaison sont aussi bien visibles.

La fréquence de résonance de H_c étant assez éloignée de celles de H_a et H_b , nous pouvons comme précédemment et avec une bonne approximation, considérer le spectre de H_a , H_b et F comme la superposition de deux sous-spectres ABX, l'un correspondant à $m_C = +1/2$ et l'autre à $m_C = -1/2$.

Les deux parties X d' ABX sont immédiatement identifiables dans le spectre du fluor. L'écart entre les raies extrêmes est le même pour les deux: $|J_{AX} + J_{BX}|$; le fait qu'une raie extrême de l'un soit confondue avec une raie extrême de l'autre montre que $J_{AX} + J_{BX}$ et J_{CX} ont même signe et que

$$J_{AX} + J_{BX} \neq J_{CX} \neq 1/2(J_{AX} + J_{BX} + J_{CX}) = \pm 49,5 \text{ Hz}$$

La partie A B du sous-spectre $m_C = +1/2$ est constituée par AB^{++} et AB^{--} ; dans le spectre X correspondant, l'écart entre les raies principales intérieures doit donc être $19,8 - 12,6 = 7,2 \text{ Hz}$ et entre les raies de combinaison $19,8 + 12,6 = 32,4 \text{ Hz}$. Pour $m_C = -1/2$, la partie A B est constituée par AB^{+-} et AB^{-+} et les écarts doivent être $16,5 - 12,6 = 3,9 \text{ Hz}$ et $16,5 + 12,6 = 29,1 \text{ Hz}$. Les écarts mesurés sur le spectre du fluor sont $6,9 \text{ Hz}$ et $32,6 \text{ Hz}$ pour le sous-spectre à champ faible, $3,6 \text{ Hz}$ et $29,7 \text{ Hz}$ pour celui à champ élevé. Le sous-spectre à champ faible correspond donc à $m_C = +1/2$, ce qui montre que J_{CX} est positif. Il en est donc de même pour J_{AX} et J_{BX} . Les valeurs de m_X et m_C utilisées pour noter les divers sous-spectres se trouvent ainsi justifiées; la dénomination AB^{+-} signifie d'autre part que ce sous-spectre AB correspond à $m_X = 1/2$ et $m_C = -1/2$.

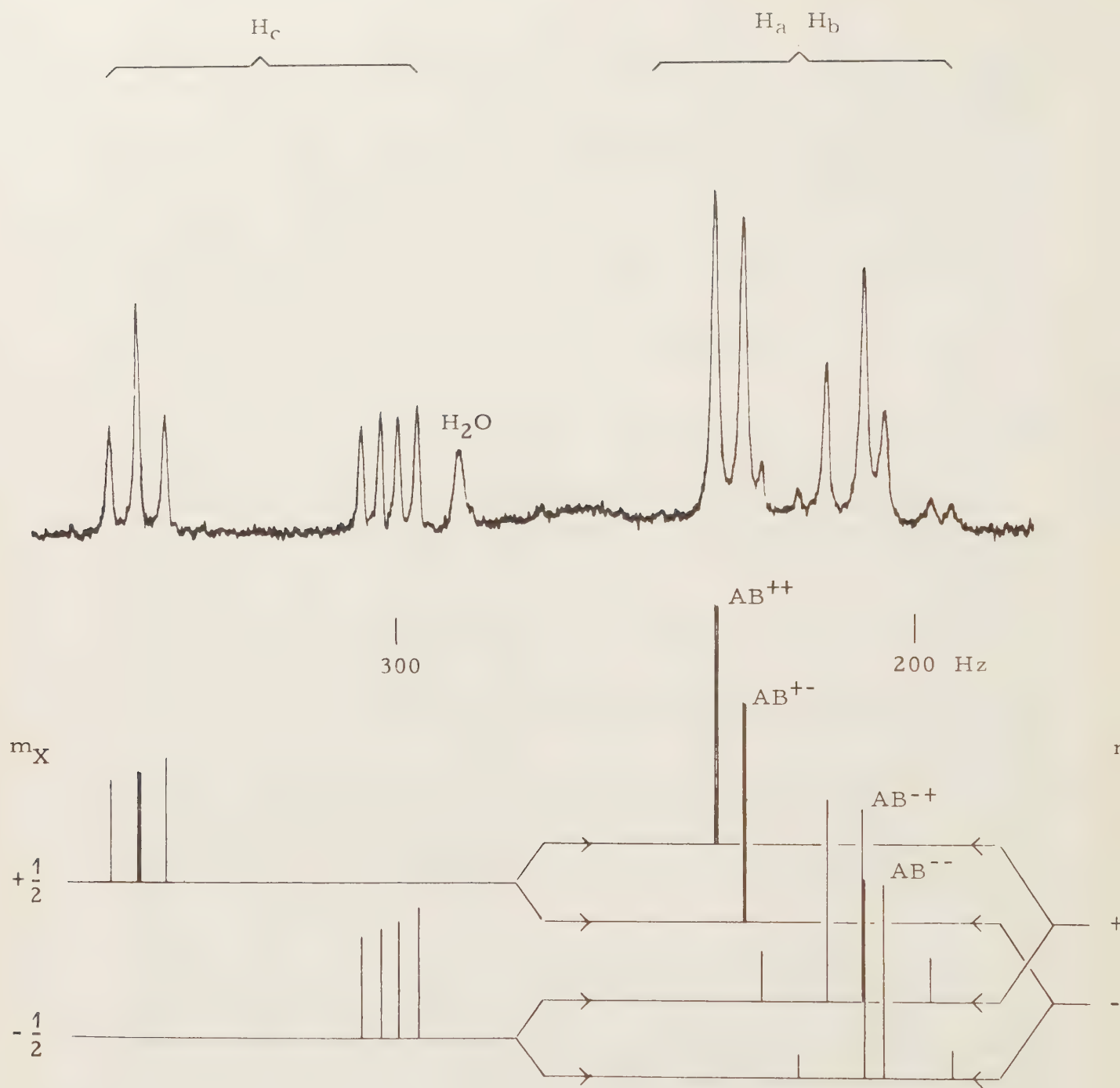


Fig.6 - En haut : spectre expérimental des hydrogènes H_a, H_b et H_c de $CH_aH_bOH - CH_cF_x - \phi$
 En bas : spectre calculé, décomposé en sous-spectres.

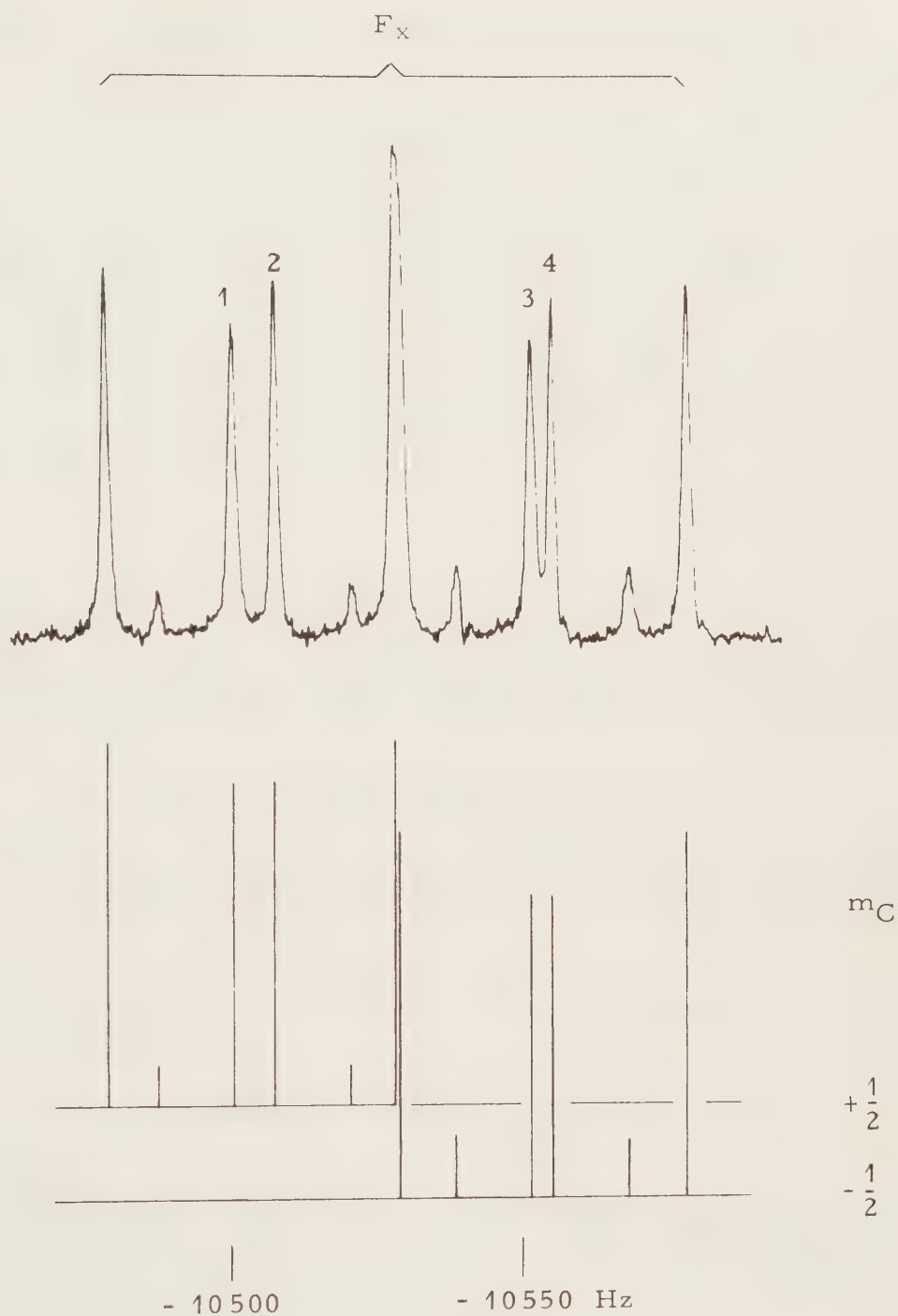


Fig.7 - En haut : spectre expérimental du fluor
de $\text{CH}_a\text{H}_b\text{OH} - \text{CH}_c\text{F}_x - \emptyset$
En bas : spectre calculé, décomposé en sous-spectres.

Le seul élément non évalué est donc le signe de J_{AB} ; celui-ci sera pris négatif pour l'essai, en accord avec les résultats publiés dans la littérature .

β - Calcul des meilleurs paramètres

Le spectre calculé à partir des paramètres d'essai est très proche du spectre expérimental, l'écart quadratique moyen entre fréquences calculées et observées étant 0,43 Hz , et l'identification des raies est très aisée . La détermination des meilleurs paramètres s'arrête à la troisième itération, où l'écart quadratique moyen entre fréquences calculées et observées est minimal et vaut 0,15 Hz . Cette valeur est convenable puisque les fréquences expérimentales sont mesurées à 0,1 ou 0,2 Hz près selon le cas . L'erreur probable calculée sur les meilleurs paramètres donnés dans le tableau 3 varie entre 0,04 et 0,18 Hz . Les figures 6 et 7 montrent que la concordance entre spectre expérimental et spectre calculé à partir des meilleurs paramètres est excellente .

Le spectre obtenu à partir des meilleurs paramètres en prenant le signe + pour J_{AB} est extrêmement voisin de celui obtenu avec le signe -, et il est impossible de déterminer ainsi ce signe . Le cas du fluoroalcool examiné ci après, et les nombreux résultats publiés, montrent qu'il est négatif .

On remarque que dans le spectre expérimental du fluor (figure 7) que la raie 1 est plus petite que la 2, et la raie 3 plus petite que la 4 . Les intensités calculées sont cependant les mêmes . Ceci tient au fait, bien visible sur les spectres enregistrés avec une échelle dilatée, que les raies 2 et 4 ont une largeur plus faible que les raies 1 et 3 .

$\nu_A \dots$ 226,0 Hz	$J_{AC} \dots$ 7,9 Hz
$\nu_B \dots$ 219,3 Hz	$J_{BC} \dots$ 3,0 Hz
$\nu_C \dots$ 325,4 Hz	$J_{AX} \dots$ 18,4 Hz
$\nu_X \dots$ -10528,5 Hz	$J_{BX} \dots$ 31,1 Hz
	$J_{CX} \dots$ 49,2 Hz
	$J_{AB} \dots$ - 12,7 Hz

Tableau 3- Meilleurs paramètres calculés pour



γ- Remarque sur la dissymétrie des spectres du fluor

Nous voulons examiner ici à quelles conditions un noyau X, dont la fréquence de résonance est très différente de celle des autres noyaux auxquels il est couplé, peut donner un spectre dissymétrique.

La dissymétrie de la partie X ne peut exister que pour un spectre non du premier ordre. La partie X d'un ABX étant symétrique, le premier système répondant à la question est donc ABMX comme le montre l'exemple traité ici. L'application de l'analyse sous-spectrale montre qu'il faut encore que la condition $J_{AM} - J_{BM} \neq 0$ soit remplie; nous aurons l'occasion d'utiliser cette remarque dans l'analyse des composés cycliques. Les spectres plus complexes que ABMX peuvent à fortiori avoir une partie X dissymétrique.



La figure 8 donne le spectre, enregistré sur A 60, des hydrogènes H_a , H_b et H_c de l'alcool en solution dans CCl_3F ; la raie large de l'hydroxyle se superpose à des raies de H_a et H_b vers 230 Hz; les hydrogènes du phényle donnent un pic non décomposé à 434 Hz. La figure 9 donne le spectre du fluor pour la même solution.

α- Détermination des paramètres d'essai

Nous adopterons dès le départ pour les constantes de couplage les signes trouvés dans le cas précédent, signes qui seront d'ailleurs confirmés par le calcul numérique.

Le spectre du fluor est ici "trompeusement simple" en ce qui concerne la position des raies, et son interprétation selon une décomposition du premier ordre donne:

$$J_{CX} = 15,4 \text{ Hz} \quad 1/2(J_{AX} + J_{BX}) = 47,5 \text{ Hz}$$

Dans le spectre des hydrogènes nous identifions en premier lieu, du côté des champs élevés, la partie AB du sous-spectre ABC correspondant à $m_X = -1/2$. Celle-ci peut être analysée avec une bonne approximation comme partie AB d'un ABX. Les faibles raies extérieures de AB^{--} , suivant la notation précédente, permettent de déterminer

$$J_{AB} = -9,4 \text{ Hz} \quad 2D^{--} = 11,4 \text{ Hz}$$

AB^{--} se réduit pratiquement à une raie, et nous trouvons finalement

$$\begin{array}{ll} \nu_A^- = 233,5 \text{ Hz} & J_{AC} = 2,6 \text{ Hz} \\ \nu_B^- = 230,3 \text{ Hz} & J_{BC} = 9,0 \text{ Hz} \end{array}$$

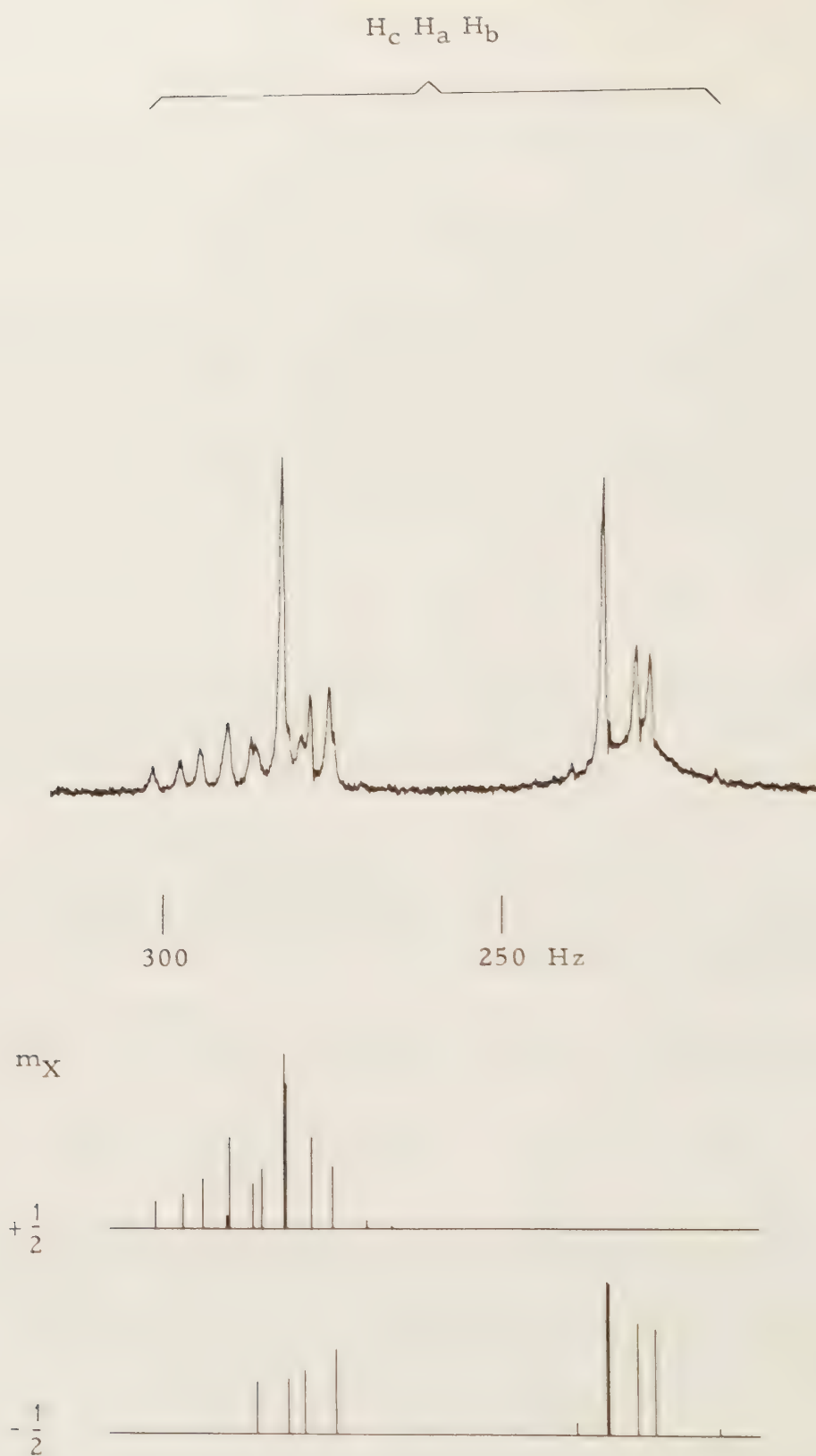


Fig. 8 - En haut : spectre expérimental des hydrogènes H_a , H_b et H_c de $CH_aH_bF_x - CH_cOH - \emptyset$
 En bas : spectre calculé, décomposé en sous-spectres.

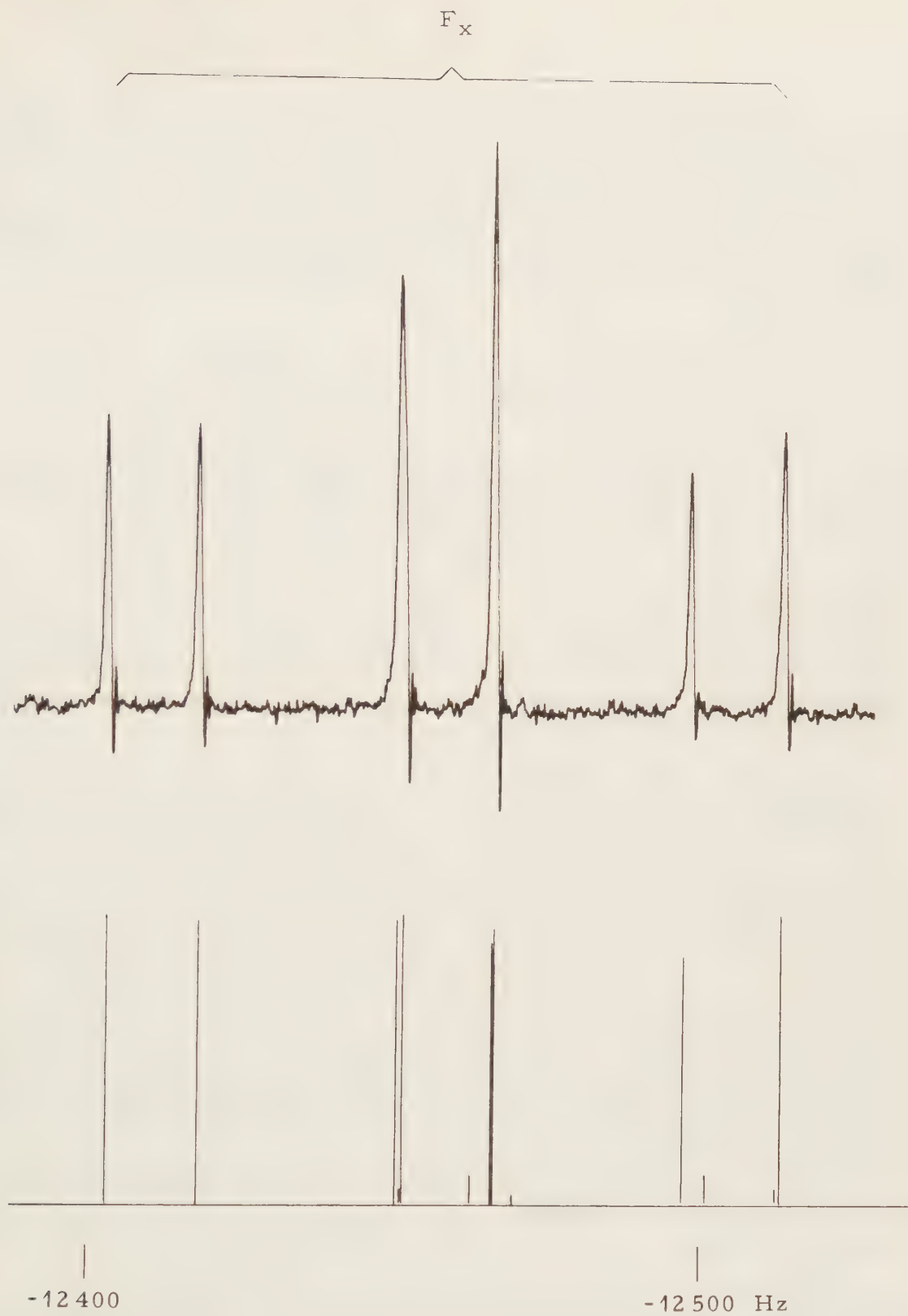


Fig.9 - En haut : spectre expérimental du fluor
de $CH_aH_bF_x - CH_cOH - \emptyset$
En bas : spectre calculé.

Le sous-spectre ABC correspondant à $m_X = +1/2$ ne peut certainement pas être traité dans l'approximation ABX. Nous pouvons néanmoins raisonnablement supposer que les trois raies les plus intenses du groupe situé à champ faible correspondent aux transitions qui donnent les trois plus grandes raies de la partie AB de l'autre sous-spectre, puisqu'elles sont séparées de ces dernières par 47,7 Hz. Nous prendrons finalement

$$\begin{aligned} \nu_A &= 257,3 \text{ Hz} & J_{AX} &= 47,7 \text{ Hz} \\ \nu_B &= 254,1 \text{ Hz} & J_{BX} &= 47,7 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Les quatre petites raies vers les champs les plus faibles peuvent être attribuées à H_C dans le sous-spectre $m_X = +1/2$; l'écart entre raies extrêmes est en effet de 11,1 Hz, valeur qui peut se comparer à $J_{AC} + J_{BC} = 11,6 \text{ Hz}$. Ce groupe est centré sur $\nu_C^+ = 295,6 \text{ Hz}$. Les quatre raies de H_C appartenant au sous-spectre $m_X = -1/2$ doivent présenter également un écart de 11,6 Hz entre raies extrêmes, et $2D^{--} - 2D^{++} = 2,0 \text{ Hz}$ entre raies centrales. Ces raies sont masquées par les raies les plus intenses du groupe, mais peuvent néanmoins être localisées avec une précision de l'ordre de 1 Hz; elles sont centrées sur $\nu_C^- = 280,1 \text{ Hz}$. Nous en tirons:

$$\nu_C = 287,8 \text{ Hz} \quad J_{CX} = 15,5 \text{ Hz}$$

cette dernière valeur étant en accord avec celle tirée du spectre du fluor.

β - Calcul des meilleurs paramètres.

Le spectre calculé à partir des valeurs d'essai est là aussi très proche du spectre réel et permet une identification aisée des transitions. Au cours de la mise en œuvre de la deuxième partie du programme, l'erreur quadratique moyenne, qui était de 0,58 Hz pour le spectre d'essai, s'abaisse à 0,21 Hz à la première itération, puis remonte à 0,57 Hz à la deuxième; cette difficulté est liée à la petitesse de $\nu_A - \nu_B$. Nous avons donc arrêté le calcul à la première itération; le spectre calculé correspondant est en excellent accord avec le spectre expérimental, comme le montrent les figures 8 et 9.

Il n'est pas possible ici de calculer une erreur probable sur les paramètres qui soit significative, mais il est vraisemblable qu'elle ne dépasse pas 0,2 Hz

Le spectre calculé à partir des meilleurs paramètres en prenant le signe + pour J_{AB} est nettement différent du spectre expérimental, ce qui permet de choisir le signe -

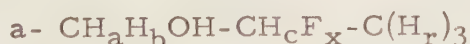
$\nu_A \dots$	257,2 Hz	$J_{AC} \dots$	2,6 Hz
$\nu_B \dots$	255,1 Hz	$J_{BC} \dots$	9,0 Hz
$\nu_C \dots$	287,1 Hz	$J_{AX} \dots$	47,5 Hz
$\nu_X \dots$	- 12458,0 Hz	$J_{BX} \dots$	48,6 Hz
		$J_{CX} \dots$	14,2 Hz
		$J_{AB} \dots$	- 9,5 Hz

Tableau 4- Meilleurs paramètres calculés pour
 $\text{CH}_a\text{H}_b\text{F}_x\text{-CH}_c\text{OH-}\phi$.

On note pour le fluor, aussi bien dans le spectre expérimental que dans le spectre calculé, que la raie intérieure des doublets extrêmes est moins intense que la raie extérieure; d'autre part la raie intérieure du doublet à champ élevé est moins intense que la raie intérieure du doublet à champ bas. La raie du doublet central à champ bas est plus large et moins haute que celle à champ élevé: chacune est constituée par deux raies non résolues, l'écart entre elles étant plus grand dans la raie à champ bas que dans l'autre. Enfin l'écart entre les raies des trois doublets n'est pas rigoureusement le même. Ce spectre n'a donc comme éléments de symétrie que la même intensité des raies extrêmes.

3- Spectres de type ABCR_3X

Les composés différant des précédents par le remplacement du phényle par un méthyle donnent des spectres du type ABCR_3X qui, à notre connaissance, n'a encore fait l'objet d'aucune étude. La dénomination R_3 est utilisée en raison de l'équivalence magnétique des trois hydrogènes H_r et parce que la fréquence de résonance de ceux-ci est très nettement différente de celle des trois autres hydrogènes H_a , H_b et H_c .



La figure 10 donne le spectre, enregistré sur le DP 60, des hydrogènes H_a , H_b et H_c pour l'alcool en solution dans CCl_4 . Le méthyle donne un doublet de doublets aux composantes égales centré sur $\nu_R = 75,0$ Hz. La figure 11 donne le spectre du fluor pour l'alcool en solution dans CCl_3F . L'ensemble ne diffère d'un spectre du premier ordre que par de légères dissymétries.

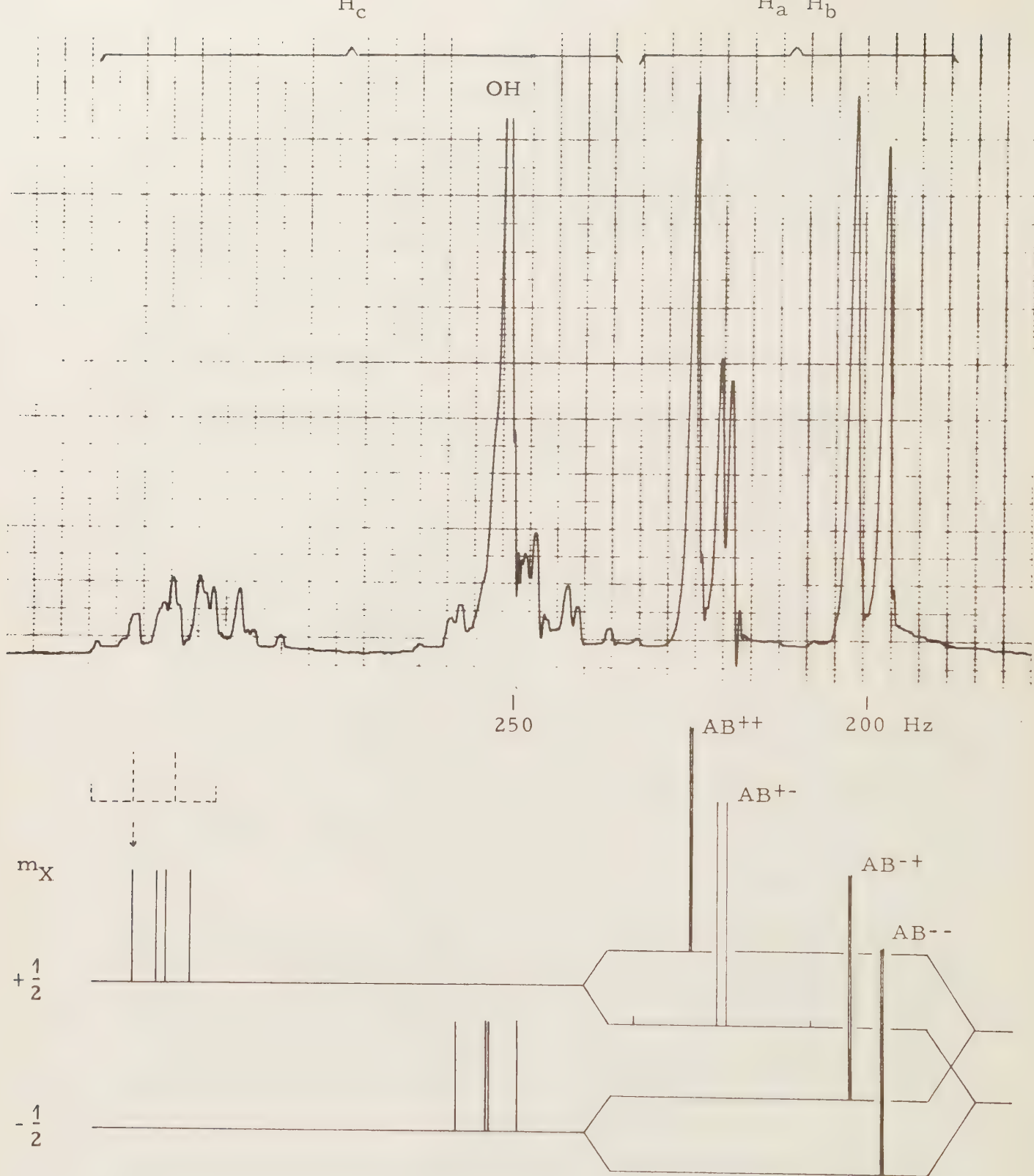


Fig. 10 - En haut : spectre expérimental des hydrogènes H_a , H_b et H_c de $CH_aH_bOH - CH_cF_x - C(H_r)_3$
 En bas : décomposition en sous spectres .

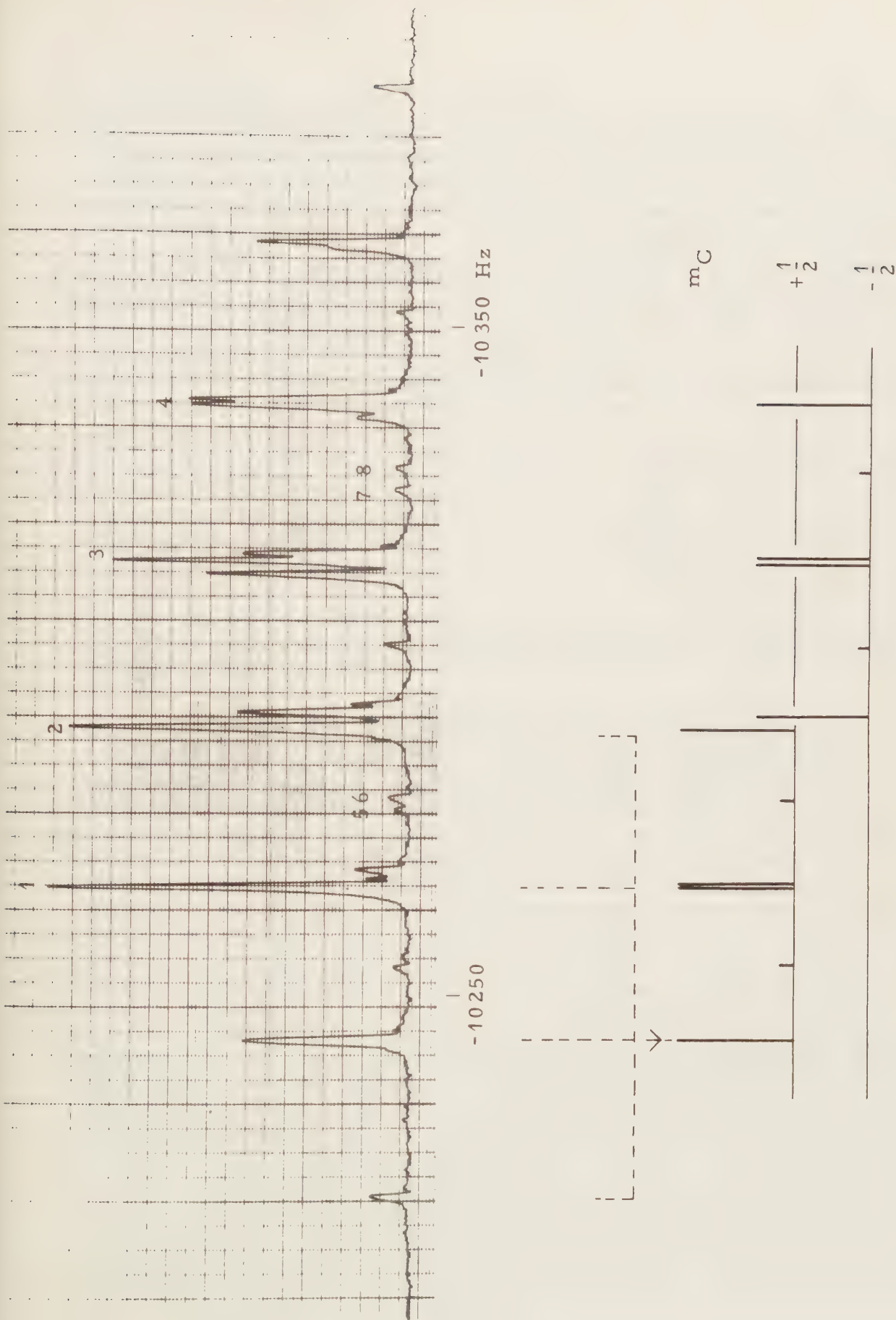


Fig. 11 - En haut : spectre expérimental du fluor de $\text{CH}_3\text{H}_b\text{OH} - \text{CH}_2\text{F}_x - \text{C}(\text{H}_r)_3$
 En bas : décomposition en deux sous-spectres de l'un des sous-spectres
 obtenu en ne considérant qu'une raie de chaque quadruplet expérimental.
 Au centre, en pointillé : un des quadruplets expérimentaux.

L'hydrogène H_C porté par le carbone fluoré donne un groupe de raies bien distinct de celui des hydrogènes H_a et H_b portés par le carbone hydroxylé: le spectre est donc en première approximation du type $ABMR_3X$. Nous nous proposons de montrer qu'une analyse selon ce type permet de relier la dissymétrie du spectre du fluor à celle du spectre des hydrogènes et d'évaluer les paramètres.

Il y a d'abord lieu d'identifier les quatre sous-spectres $ABMX$ créés par le méthyle. Le couplage entre ce méthyle et H_a, H_b est très faible et peut être considéré comme nul: les quatre sous-spectres cherchés sont donc identiques, aux différences de fréquences de résonance "effectives" et aux intensités près. Pour H_a et H_b les quatre sous-spectres sont superposés et la position des raies dans un sous-spectre est la même que celle dans le spectre résultant. Pour le fluor, les quatre sous-spectres sont décalés l'un par rapport au voisin de $J_{CX} = 23,6$ Hz, valeur donnée par le spectre du méthyle. Nous avons obtenu le sous-spectre du fluor en relevant dans le spectre expérimental des quadruplets de raies correspondant à cette valeur de la constante de couplage, et en représentant chaque quadruplet par une raie unique comme il est indiqué sur la figure 11 pour l'un d'entre eux.

La grande proximité des valeurs de J_{RX} et $1/2 (J_{AX} + J_{BX})$ est responsable des superpositions de raies observées dans le spectre expérimental

Le sous-spectre à analyser maintenant est du type $ABMX$ et se traite comme le spectre de $CH_2OH-CHF-\emptyset$. Les raies de H_a et H_b constituent quatre sous-spectres de type AB . Trois d'entre eux se réduisent à une raie unique, ce qui montre que les différences entre les fréquences de résonance "effectives" correspondantes sont très petites; nous supposons ces différences nulles en première approximation. Le seul sous-spectre AB^{+-} présente les quatre raies attendues, celles à l'extérieur étant d'ailleurs très faibles; l'analyse de ce spectre donne

$$J_{AB} = -12,07 \text{ Hz} \quad 2D^{+-} = 13,42 \text{ Hz}$$

d'où un écart entre fréquences de résonance "effectives" de 5,9 Hz.

Le sous-spectre ABX correspondant à $m_C = +1/2$ a pratiquement l'aspect "trompeusement simple" d'un A_2X . La partie AB donne 22,8 Hz pour $1/2 (J_{AX} + J_{BX})$ tandis que la partie X donne 23,3 Hz, en bon accord avec la valeur précédente. L'existence des raies de combinaison de X montre que ce sous-spectre n'est pas tout à fait semblable à un A_2X ; l'écart entre ces raies, 25,2 Hz, est assez proche de la valeur de $2J_{AB} = 24,1$ Hz et donne plus précisément la valeur de $2D^{++} + 2D^{--}$.

Pour le sous-spectre ABX correspondant à $m_{H_C} = -1/2$, les paramètres tirés de la partie AB permettent de calculer un écart entre les deux raies centrales de la partie X de l'ordre de 1,3 Hz. Il semble difficile de

retrouver cet écart sur le spectre. Par contre il est possible d'estimer de combien il est supérieur à celui relatif au sous-spectre $m_C = +1/2$ en prenant la différence entre la largeur des groupes de raies 3 ou 4 avec 1 ou 2, laquelle vaut 0,8 Hz. C'est cette différence qui explique précisément la dissymétrie du spectre du fluor. L'écart entre les deux raies de combinaison du fluor est de 26,4 Hz, valeur proche de celle calculée à partir du spectre de H_a et H_b et qui vaut 25,5 Hz. Il est possible d'estimer directement de combien il est supérieur à l'écart correspondant dans le sous-spectre $m_C = +1/2$ en prenant la différence entre l'intervalle des raies 7, 8 et celui des raies 5, 6.

L'écartement des raies extérieures donne $J_{AX} + J_{BX} = 47,4$ Hz, valeur compatible avec les précédentes.

L'analyse de l'ensemble du spectre de H_a et H_b donne enfin: $\nu_B - \nu_A = 1,4$ Hz

$$J_{AX} = 21,6 \text{ Hz}$$

$$J_{AC} = 7,3 \text{ Hz}$$

$$J_{BX} = 24,4 \text{ Hz}$$

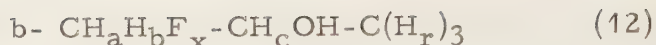
$$J_{BC} = 1,6 \text{ Hz}$$

Ces valeurs sont légèrement approchées en raison essentiellement de la difficulté à estimer exactement le paramètre 2D sur un spectre AB lorsque les deux raies centrales sont trop proches pour être séparées; elles peuvent être considérées comme justes à 0,5 Hz près environ.

Pour vérifier que le spectre de H_C était compatible avec cette interprétation, nous avons, à partir de celle-ci, calculé la partie C du sous-spectre ABMX, puis reconstitué ce spectre en utilisant la valeur $J_{CR} = 6,5$ Hz donnée par les raies du méthyle (cf. figure 10)

$\nu_A \dots 210,9 \text{ Hz}$	$J_{AB} \dots -12,1 \text{ Hz}$	$J_{CX} \dots 48,0 \text{ Hz}$
$\nu_B \dots 212,3 \text{ Hz}$	$J_{AC} \dots 7,3 \text{ Hz}$	$J_{AX} \dots 21,6 \text{ Hz}$
$\nu_C \dots 273,6 \text{ Hz}$	$J_{BC} \dots 1,6 \text{ Hz}$	$J_{BX} \dots 24,4 \text{ Hz}$
$\nu_R \dots 75,0 \text{ Hz}$	$J_{CR} \dots 6,5 \text{ Hz}$	$J_{RX} \dots 23,6 \text{ Hz}$
$\nu_X \dots -10302,5 \text{ Hz}$		

Tableau 5- Paramètres estimés pour $CH_aH_bOH-CH_cF_x-C(H_r)_3$



La figure 12 donne le spectre des hydrogènes H_a , H_b et H_c de l'alcool en solution dans CCl_4 ; ce spectre a été obtenu en faisant la moyenne, pour la position et l'intensité des raies, de cinq spectres enregistrés sur le spectromètre DP 60. Sur certains spectres une partie des raies de H_c , vers 240 Hz, est masquée par le pic de l'hydroxyle; ces raies ont pu être repérées sur les autres spectres où ce pic s'est déplacé par suite d'un léger changement de concentration. Le pic de l'hydroxyle n'est pas représenté sur le spectre. La figure 13 donne le spectre des hydrogènes H_r et la figure 14 le spectre du fluor pour l'alcool en solution dans CCl_3F .

α - Détermination des paramètres d'essai

La fréquence de résonance de H_c est ici très proche de celles de H_a et H_b et une interprétation selon le type ABMR_3X n'est pas possible. Les quatre sous-spectres créés par le méthyle ne sont pas égaux, et il est en particulier impossible de séparer simplement les quatre sous-spectres du fluor.

Dans la région de H_a , H_b et H_c se trouvent quatre raies intenses qui correspondent manifestement aux transitions de H_a et H_b , la multiplicité observée résultant du couplage avec F et H_c . Le fait que ces raies ne laissent apparaître aucune décomposition supplémentaire montre que la non équivalence entre H_a et H_b est très faible; il est néanmoins possible d'observer les petites raies satellites de la deuxième raie en allant vers les champs croissants, lesquelles donnent $J_{AB} = -9,46$ Hz. L'écart entre le milieu des deux raies à bas champ et celui des deux raies à champ élevé vaut 47,0 Hz et constitue une bonne valeur d'essai pour J_{AX} et J_{BX} . Le centre de gravité de ces quatre raies donne $1/2(\nu_A + \nu_B)$; en choisissant une inéquivalence de 1,5 Hz il vient $\nu_A = 252,6$ Hz et $\nu_B = 251,1$ Hz. L'hydrogène H_c donne un paquet de raies compris entre 240 et 260 Hz, ce qui indique que $\nu_C \sim 235$ Hz. Ce paquet est assez nettement séparé des deux raies de H_a et H_b à bas champ pour que celles-ci puissent être considérées comme la partie AB d'un ABX pour lequel $\nu_A = \nu_B$; l'écart de 5,10 Hz entre ces deux raies vaut donc très sensiblement $1/2(J_{AC} + J_{BC})$ et nous choisirons pour essai $J_{AC} = 3,2$ Hz et $J_{BC} = 7,0$ Hz.

La partie R_3 , de fréquence moyenne 68,5 Hz, est très dissymétrique. L'écart 6,6 Hz entre les deux raies les plus intenses correspond à J_{CR} , tandis que le petit espacement de 1,65 Hz peut être supposé de l'ordre de grandeur de J_{RX} .

Le spectre du fluor est très complexe et seuls peuvent être exploités en première analyse les groupes de raies extrêmes, qui correspondent à des transitions entre niveaux non perturbés par la valeur des déplacements chimiques des hydrogènes. Ces raies constituent à chaque extrémité un quartet régulier qui permet d'évaluer $J_{RX} = 1,57$ Hz, tandis que l'écart

entre les centres des quartets donne

$$J_{AX} + J_{BX} + J_{CX} = 112,0 \text{ Hz}$$

avec la valeur précédemment trouvée pour $1/2 (J_{FH_a} + J_{FH_b})$ il vient $J_{CX} = 18,1 \text{ Hz}$.

Connaissant tous les couplages de H_C il est alors possible de préciser la valeur de ν_C vers 236,9 Hz.

Notons enfin que deux alternatives subsistent dans l'évaluation des paramètres : d'une part il est possible de permuter les valeurs de J_{AC} et J_{BC} , et d'autre part le signe de J_{RX} n'est pas déterminé.

β - Calcul des meilleurs paramètres

Le spectre calculé à partir des paramètres d'essai comporte un nombre important de raies: 500 environ, et pour simplifier le dépouillement nous avons rassemblé toutes les raies comprises dans des intervalles de l'ordre de 0,5 Hz en des raies uniques placées au centre de ces intervalles, dont l'intensité est la somme des intensités composantes.

Nous avons d'abord fait les essais correspondant aux alternatives citées précédemment. Il est apparu que J_{RX} était certainement positif et que J_{AC} était vraisemblablement plus petit que J_{BC} . Le spectre calculé avec ces deux choix est alors très proche du spectre expérimental.

Pour le calcul itératif de la deuxième partie du programme, nous avons donné les fréquences expérimentales correspondant aux centres des paquets de raies. L'erreur quadratique moyenne entre raies calculées et observées, qui est de 0,43 Hz pour le spectre d'essai, diminue jusqu'à 0,37 Hz à la première itération, puis reste à cette valeur à la deuxième itération où le calcul est arrêté de ce fait.

La valeur non négligeable de l'erreur quadratique moyenne est essentiellement due à l'impossibilité de séparer les raies se présentant en paquets dans le spectre expérimental: certaines raies séparées par des écarts allant jusqu'à 1,0 Hz se voient ainsi attribuer la même fréquence expérimentale. Il ne semble donc pas possible, même en améliorant la précision des mesures et la résolution du spectre, d'amener cette erreur à une valeur très faible. Compte tenu de cette difficulté, l'accord obtenu entre spectre calculé à partir des meilleurs paramètres, et spectre observé, peut être considéré comme satisfaisant. L'erreur probable calculée sur les meilleurs paramètres varie entre 0,03 et 0,36 Hz.

Le spectre calculé à partir de ces mêmes paramètres, mais en prenant $J_{FH_r} < 0$, ne correspond pas au spectre expérimental, comme le montre par exemple la figure 13 pour la partie R_3 . Le signe + de ce couplage est donc bien établi.

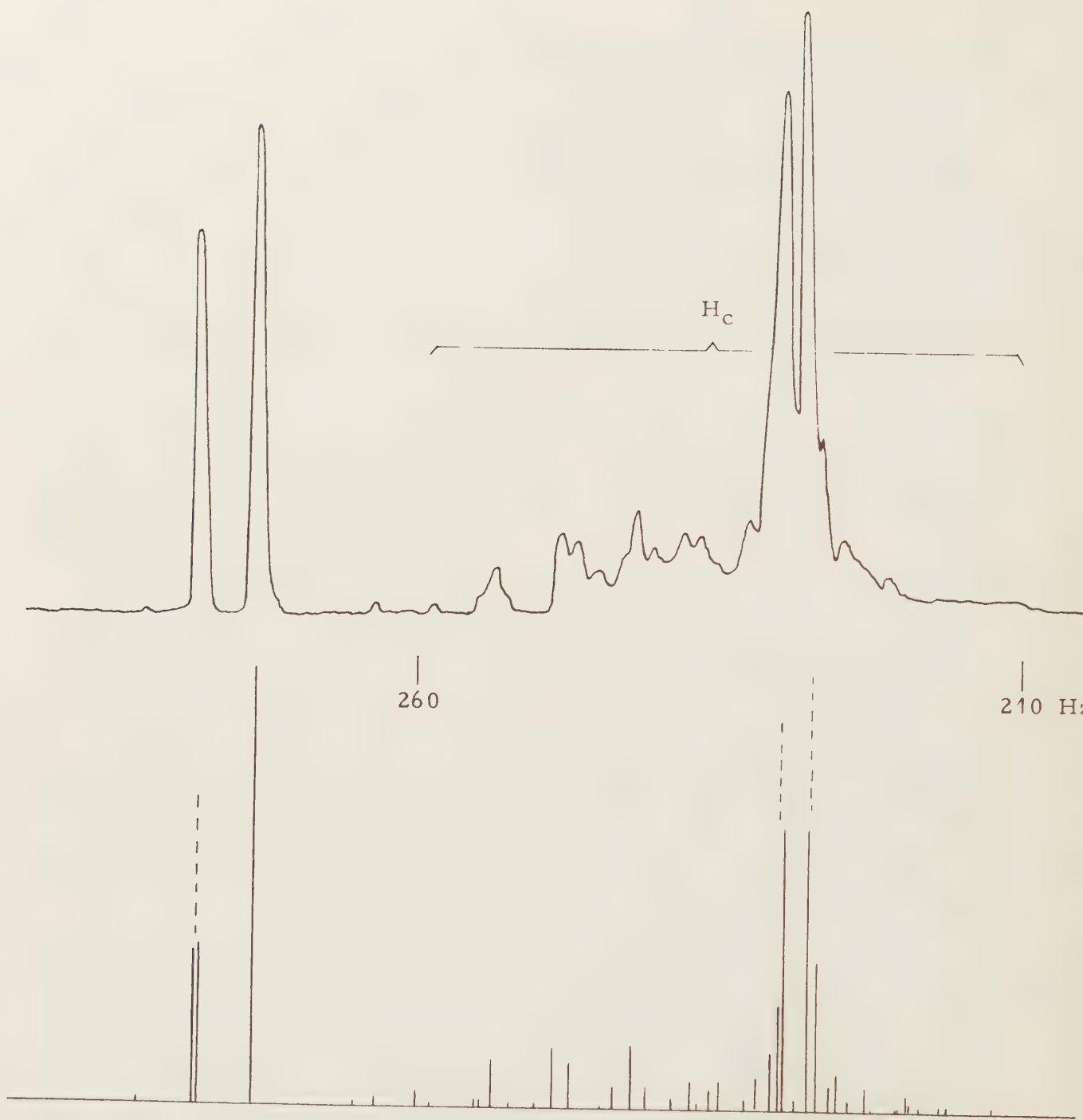


Fig. 12 - En haut : spectre expérimental des hydrogènes H_a , H_b et H_c
 de $CH_2H_bF_x - CH_cOH - C(H_r)_3$
 En bas : spectre calculé .

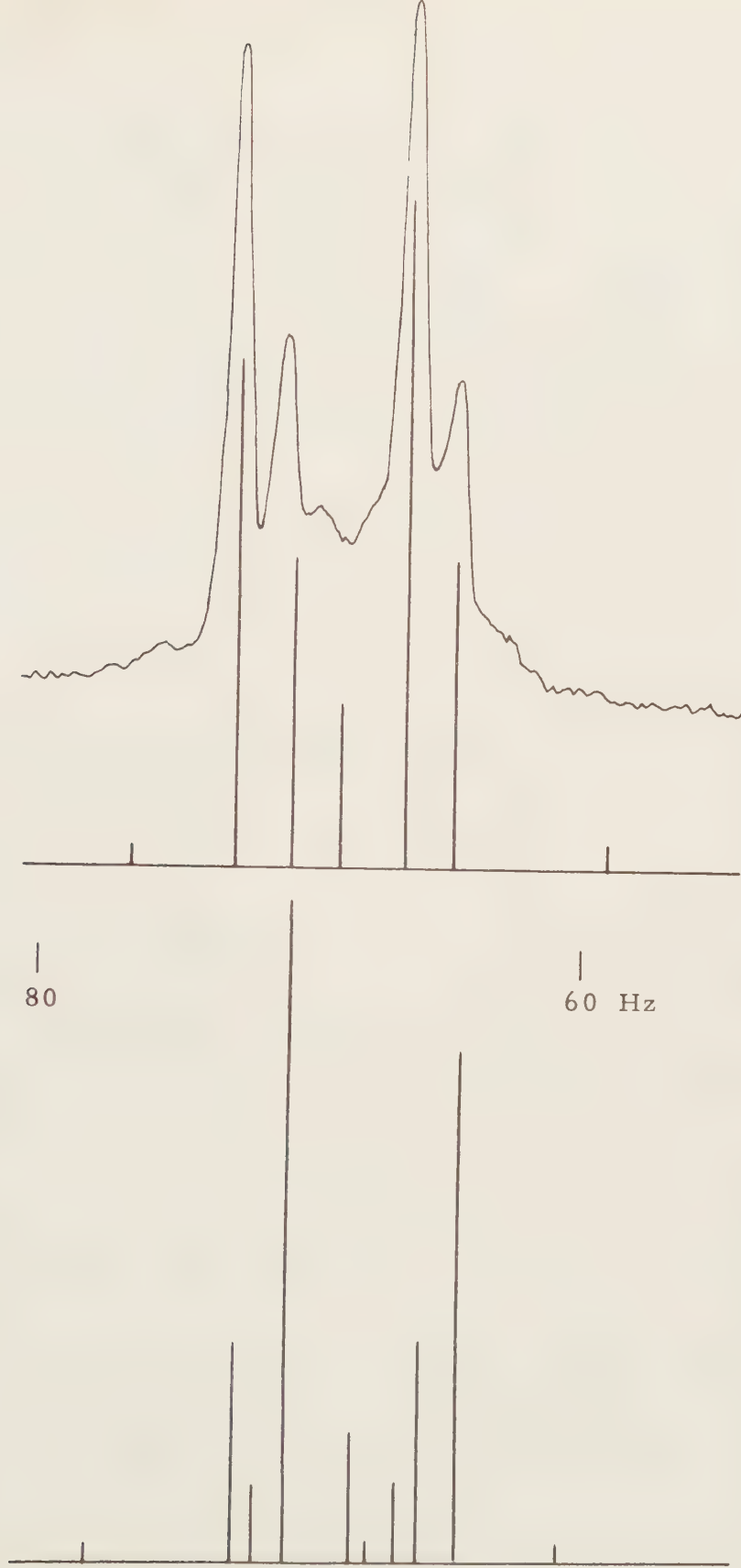


Fig.13 - En haut : spectre expérimental des hydrogènes H_r
 de $CH_aH_bF_x - CH_cOH - C(H_r)_3$
 Au milieu : meilleur spectre calculé .
 En bas : spectre calculé en prenant $J_{RX} < 0$

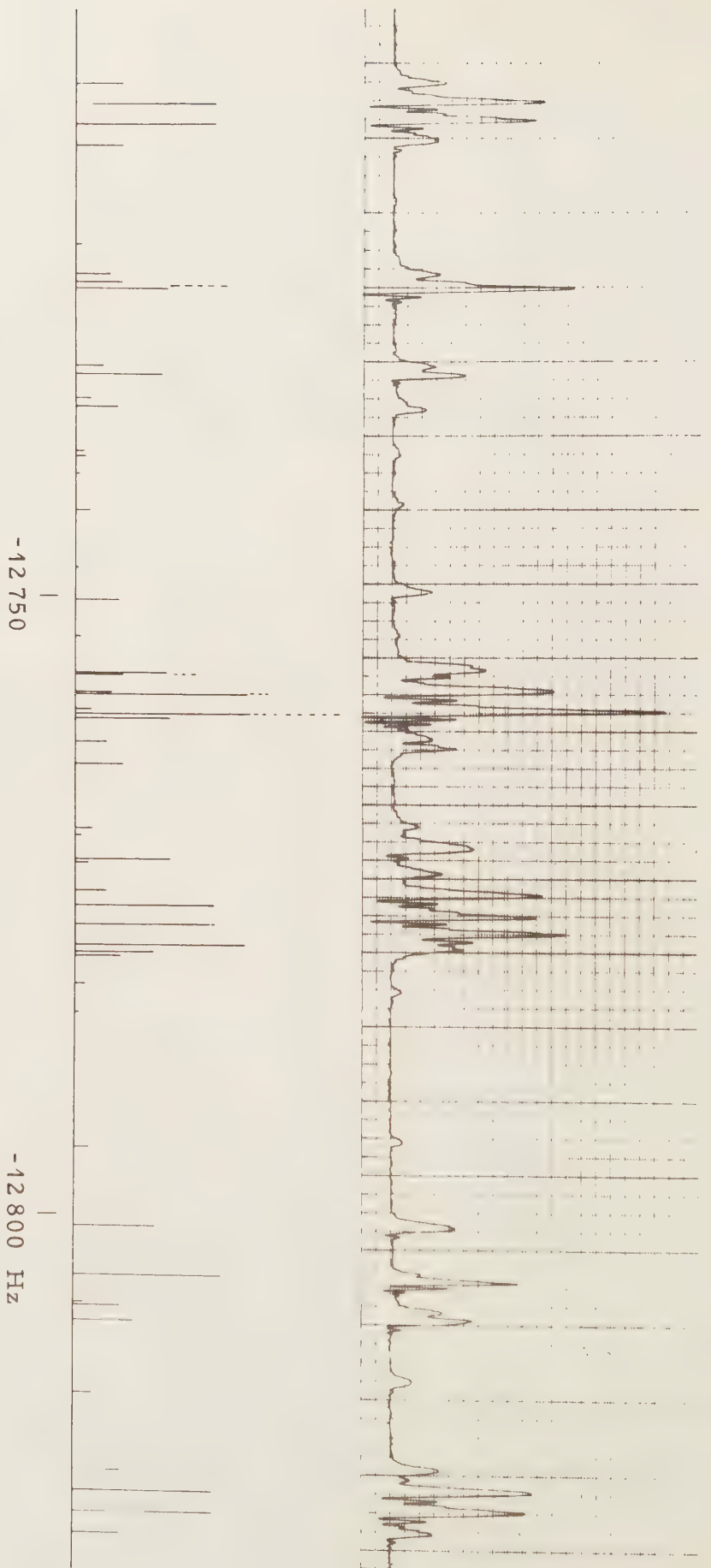


Fig. 14 - En haut : spectre expérimental du fluor de $\text{CH}_2\text{H}_b\text{F}_x - \text{CH}_c\text{OH} - \text{C}(\text{H}_r)_3$
 En bas : spectre calculé .

$\nu_A \dots 252,4 \text{ Hz}$	$J_{AB} \dots -9,9 \text{ Hz}$	$J_{AX} \dots 47,7 \text{ Hz}$
$\nu_B \dots 251,5 \text{ Hz}$	$J_{AC} \dots 2,9 \text{ Hz}$	$J_{BX} \dots 46,9 \text{ Hz}$
$\nu_C \dots 237,1 \text{ Hz}$	$J_{BC} \dots 7,4 \text{ Hz}$	$J_{CX} \dots 17,4 \text{ Hz}$
$\nu_R \dots 68,4 \text{ Hz}$	$J_{CR} \dots 6,6 \text{ Hz}$	$J_{RX} \dots 1,6 \text{ Hz}$
$\nu_X \dots -12767,1 \text{ Hz}$		

Tableau 6- Meilleurs paramètres calculés pour
 $\text{CH}_a\text{H}_b\text{F}_x\text{-CH}_c\text{OH-C(H}_r)_3$

3 - SPECTRES DES COMPOSES CYCLIQUES

A- Généralités

Le spectre du fluor dans les molécules cycliques étudiées est constitué, à quelques exceptions près, d'un certain nombre de composantes d'intensité égale disposées symétriquement par rapport à la fréquence centrale qui est la fréquence de résonance de cet atome de fluor. Un tel spectre symétrique peut en général être interprété selon une décomposition du type premier ordre, et cette interprétation fournit des valeurs S de séparations attribuables à l'hydrogène géminé et aux hydrogènes vicinaux. Les diverses composantes se superposent plus ou moins, ce qui peut empêcher la mesure de certaines séparations. La largeur des composantes varie entre 5 et 10 Hz; celle-ci est déterminée par la valeur des couplages lointains, c'est à dire entre le fluor et les hydrogènes situés à plus de trois liaisons.

Si le spectre des hydrogènes est du premier ordre, les séparations mesurées S sont égales aux constantes de couplage fluor-hydrogène J . Dans les fluoroalcools, le signal de l'hydrogène situé sur le carbone fluoré et celui de l'hydrogène situé sur le carbone hydroxylique apparaissent à champ nettement plus bas que le signal des hydrogènes méthyléniques. Ils sont aussi en général bien séparés entre eux: les constantes de couplage de ces deux premiers hydrogènes avec le fluor sont donc égales aux séparations mesurées sur le spectre du fluor. Notons que la facilité d'observation du spectre de ces hydrogènes permet d'évaluer assez précisément les valeurs de leurs couplages avec les autres hydrogènes, ou la

largeur des raies à mi hauteur; ces renseignements suffisent en général pour déterminer leur orientation, axiale ou équatoriale.

Par contre, l'écart entre les fréquences de résonance de deux hydrogènes méthyléniques n'est jamais très grand devant leur constante de couplage, qui est de l'ordre de 10 à 15 Hz. En conséquence, les séparations correspondant à ces deux hydrogènes mesurées sur le spectre du fluor ne sont jamais exactement égales aux constantes de couplage, et il conviendra dans chaque cas particulier de déterminer si la différence peut être importante. Notons que, contrairement à ce qui se passe pour les composés acycliques, les hydrogènes méthyléniques ne sont jamais équivalents.

Les spectres étudiés seront donc par exemple du type ABMRX, A et B désignant les hydrogènes méthyléniques, M et R les autres hydrogènes, et X le fluor. Le fluor étant fortement couplé à A et B, il faut donc, pour que son spectre soit symétrique, que M et R ne soient pas couplés à A et B, ou leur soient également couplés (cf. p.35)

Dans les tableaux de résultats, nous indiquerons entre crochets les valeurs qui ont été mesurées sur les spectres des hydrogènes.

B- Composés cyclohexaniques de conformation chaise

a- fluorostéroïdes

Nous avons étudié essentiellement des composés de la série du cholestane fluorés sur le cycle A (figure 15).

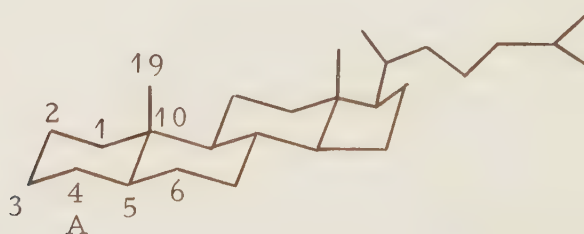


Figure 15- Squelette du cholestane.

α - Fluor équatorial sur carbone secondaire (13)

Le spectre du fluor a toujours l'aspect d'un doublet (figure 16) dont la séparation varie entre 44 et 50 Hz. Celle-ci est égale à la constante de couplage avec l'hydrogène géminé, comme le montre le spectre de cet hydrogène.

Il n'est pas possible, sauf dans un cas qui sera examiné à part, de pousser plus loin la décomposition car les composantes de chaque raie principale créées par les hydrogènes vicinaux se superposent. Néanmoins la somme des constantes de couplage du fluor avec ces hydrogènes vicinaux est égale à l'écart entre les composantes extrêmes de chaque raie et peut être estimée. Il n'est pas possible d'obtenir un résultat précis car la forme des composantes n'est pas connue exactement. Cependant le bord inférieur d'une raie principale peut être assimilé sur une certaine longueur au côté d'une composante (cf. figure 16) et l'intensité de celle-ci peut être connue d'après le nombre calculé de composantes; il est donc possible sur un bon spectre d'évaluer approximativement la position des composantes extrêmes, leur largeur l à mi hauteur et la somme des couplages vicinaux. Nous avons fait cette estimation pour les meilleurs spectres (tableaux 7 et 8)

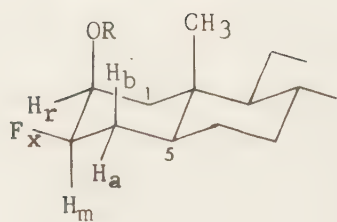
Fluoroalcools et fluoroacétates

Dans tous les composés examinés, il existe trois hydrogènes voisins du fluor: chaque raie principale comporte donc huit composantes, ce qui lui donne une forme proche d'une courbe gaussienne. Il est possible dans ce cas d'obtenir une valeur voisine de la somme cherchée, vraisemblablement par défaut de quelques hertz, en prenant la largeur L à mi hauteur des raies principales; c'est ce que montre le spectre de 21b, à 25°C (figure 16) sur lequel sont représentées en pointillés les composantes extrêmes. Cette procédure à l'avantage de pouvoir être appliquée même aux spectres dont le rapport signal sur bruit n'est que moyen (tableau 7).

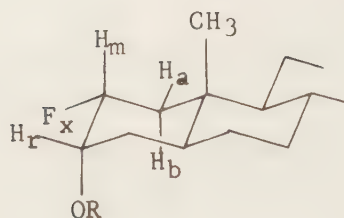
Dans le spectre de 21b à une température de 90°C (figure 18) chaque raie principale présente une décomposition très nette en quintuplet qui peut s'interpréter par une séparation de 11,6 Hz et deux de 5,8 Hz environ. Cette modification de l'aspect du spectre indique un affinement des composantes et peut-être aussi un léger changement des constantes de couplage. Un examen attentif du spectre de cet acétate à 25°C permet de remarquer l'amorce de cette décomposition, de même que sur le spectre de l'acétate 22b.

Fluorocétones

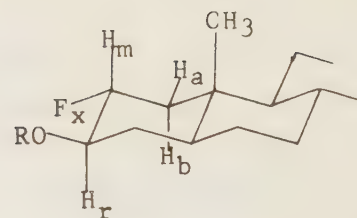
Il n'existe pour les fluorocétones que deux hydrogènes voisins du fluor, et chaque raie principale contient seulement quatre composantes. Dans ce cas, la largeur à mi hauteur d'une raie principale peut être notablement supérieure à la somme des deux constantes de couplage vicinal (tableau 8)



21a R = H
b R = Ac



22a R = H
b R = Ac



23a R = H
b R = Ac

N°	Solvant	δ_F ppm	J_{MX}	L	$J_{AX}+J_{BX}+J_{RX}$	1 Hz
21a	CCl_4	183,5	$47,3^{+0,9}$	$20,0^{+0,5}$	$22,0^{+2,0}$	$7,0^{+2,0}$
21b	"	183,4	$45,9^{+0,4}$	$17,7^{+1,0}$	$20,6^{+2,0}$	$6,5^{+2,0}$
22a	"	187,6	$46,4^{+1,2}$	$23,8^{+1,5}$		
22b	"	187,8	$44,6^{+0,7}$	$20,9^{+1,0}$	$22,2^{+2,0}$	$5,4^{+2,0}$
Moyenne			$46,0^{+0,8}$	$20,5^{+2,0}$	$21,6^{+1,5}$	$6,3^{+1,5}$
23a	"	186,2	$49,8^{+1,4}$	$28,3^{+1,0}$	$30,5^{+2,0}$	$8,0^{+2,0}$
23b	"	185,4	$49,4^{+2,6}$	$28,0^{+2,0}$		
Moyenne			$49,7^{+1,4}$	$28,2^{+1,5}$		

Tableau 7 - Paramètres du fluor équatorial
des fluoroalcools et fluoroacétates.

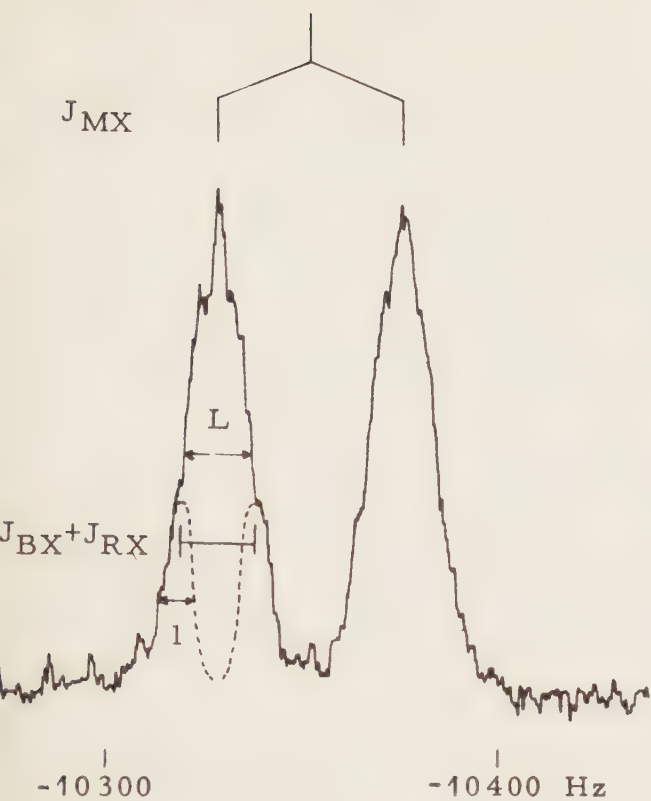


Fig. 16 - Spectre du fluor de 21 b, à 25°C.

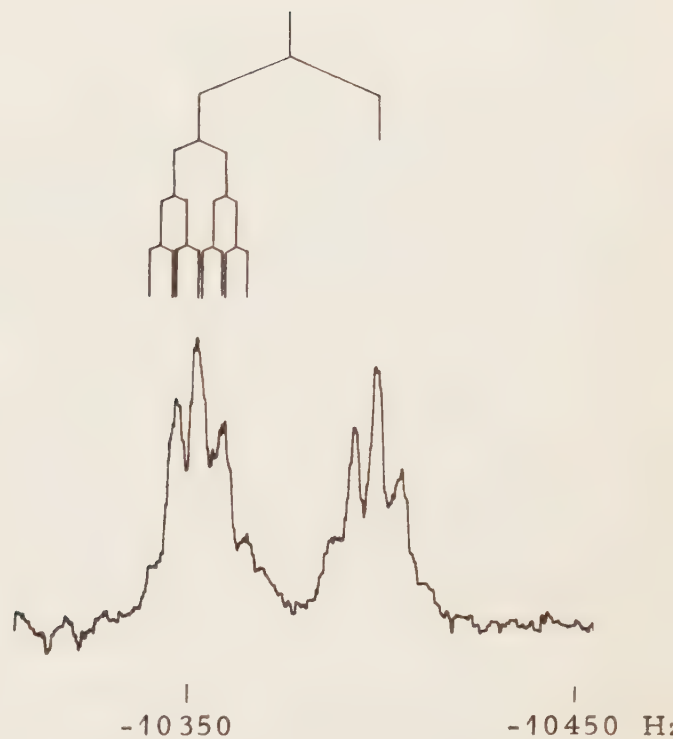
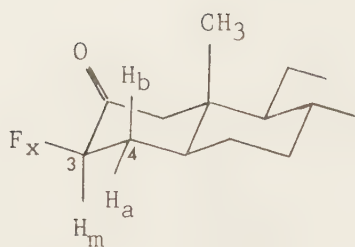


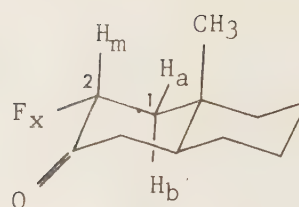
Fig. 18 - Spectre du fluor de 21 b, à 90°C.



Fig. 17 - Spectre du fluor de 23 b.



24



25

N°	Solvant	δ_F ppm	J_{MX}	L	$J_{AX} + J_{BX}$	1 Hz
24	CCl_4	189,7	$48,7 \pm 0,3$	$18,0 \pm 2,0$	$13,5 \pm 1,5$	$6,0 \pm 1,5$
25	CCl_4	194,5	$47,2 \pm 1,8$ $[47,5 \pm 0,5]$	$23,0 \pm 2,0$	$14,0 \pm 2,0$	$6,0 \pm 2,0$
Moyenne			$48,2 \pm 0,5$	$20,5 \pm 2,0$	$13,7 \pm 1,5$	$6,0 \pm 1,5$

Tableau 8- Paramètres du fluor équatorial des cétones .

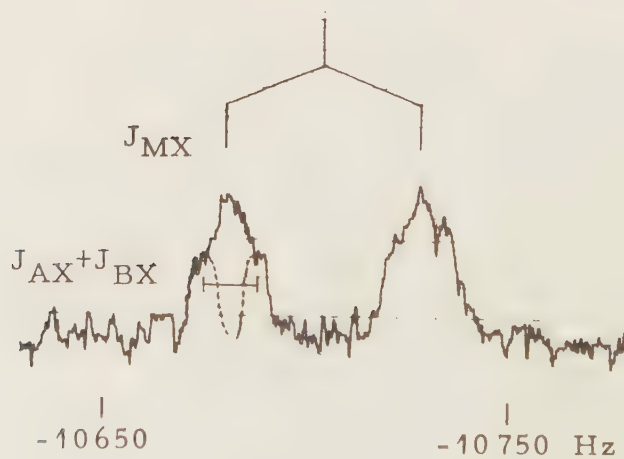


Fig. 19 - Spectre du fluor de 24 .

β - Fluor axial sur carbone tertiaire (14) (15)

Lorsqu'il n'existe qu'un seul proton trans, le spectre du fluor a l'aspect d'un doublet (figure 20) dont la séparation est de l'ordre de 41 Hz pour l'alcool et l'acétate, 49 Hz pour les cétones. Il a par contre l'aspect d'un triplet (figure 21) avec des séparations du même ordre lorsqu'il existe deux protons trans. Comme il n'y a pas ici d'hydrogène géminé, la décomposition doit être attribuée à ces hydrogènes trans.

La dispersion entre les valeurs des séparations mesurées, et l'aspect asymétrique des composantes laissent supposer qu'une interprétation au premier ordre donne ici des résultats assez faux. Nous avons pu vérifier cette assertion pour 31 dont le spectre, pris dans CCl_4 , des hydrogènes en C_4 peut être interprété selon le type ABX. Ce spectre montre que $J_{AB} = 15,5 \text{ Hz}$, $J_{AX} = 44,3 \text{ Hz}$, $J_{BX} = 13,0 \text{ Hz}$, et que contrairement à la situation habituelle H_a résonne à champ plus bas que H_b ;

$$\nu_A = 150 \text{ Hz} \qquad \nu_B = 134 \text{ Hz}$$

l'écart de fréquence de 16 Hz est pratiquement égal au couplage J_{AB} . Les séparations entre les composantes principales du fluor, dues à ces deux hydrogènes, devraient être 38,7 Hz et 18,6 Hz: la plus petite séparation mesurable sur le spectre du fluor est effectivement 18,0 Hz, assez différente de la constante de couplage 13,0 Hz.

Il nous semble donc risqué de vouloir assimiler dans cette série les séparations mesurées aux constantes de couplage. Nous pouvons néanmoins estimer les valeurs de celles-ci comprises entre 40 et 50 Hz. Les seules valeurs correctes obtenues sont celles de 31.

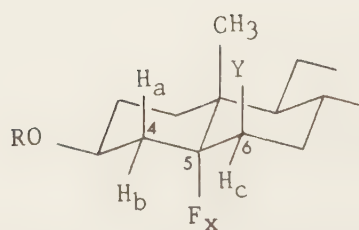
γ - Fluor axial sur carbone secondaire (13)

Fluorocétones

Le spectre du fluor de 33 (figure 23) comprend huit composantes dont deux se superposent partiellement, et il s'interprète aisément par une décomposition du type premier ordre. Les raies des hydrogènes H_a et H_b sont visibles sur un enregistrement effectué à 100 MHz dans CDCl_3 et ont pu être identifiées par découplage de spin en balayage de fréquence. Ces hydrogènes sont en effet faiblement couplés avec l'hydrogène H_m centré sur 412 Hz; les deux constantes sont de 4,5 Hz, ce qui confirme la structure chaise. On supprime ces couplages dans un des sous-spectres en irradiant sélectivement l'un des deux pics de H_m , ce qui permet d'identifier les raies de H_a et H_b appartenant à ce sous-spectre. L'analyse complète du spectre de ces deux hydrogènes comme partie AB d'un ABX donne

$$J_{BX} = 36,0 \text{ Hz} \qquad J_{AX} = 20,6 \text{ Hz} \qquad J_{AB} = 14,8 \text{ Hz}$$

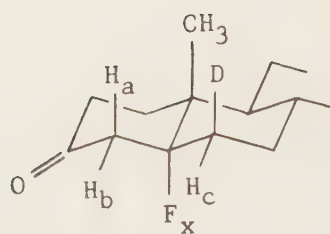
$$\nu_A - \nu_B = 159,0 - 111,0 = 48,0 \text{ Hz}$$



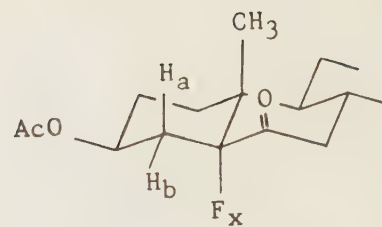
26a Y = D R = H

26b Y = D R = Ac

27 Y = OH R = Ac



28



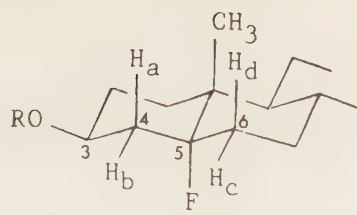
29

N°	Solvant	δ_F ppm	S_{AX}	L	$J_{BX} + J_{CX}$	1 Hz
26a	CCl_4	162,5	$40,3^{+2,0}$	$27,0^{+3,0}$	$17,0^{+3,0}$	$8,0^{+2,0}$
26b	CCl_3F	163,1	$41,9^{+0,6}$	$26,0^{+2,0}$	$21,0^{+2,0}$	$8,0^{+2,0}$
27	$CHCl_3$	160,9	$41,5^{+1,0}$	$17,5^{+1,0}$		
28	CCl_4	159,3	$51,4^{+3,0}$	$22,0^{+2,0}$		
29	CCl_3F	158,9	$48,1^{+2,0}$			

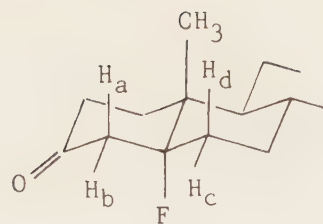
Tableau 9 - Paramètres du fluor axial en C-5



Fig. 20 - Spectre du fluor de 26 b.



30 a R=H
b R=Ac



31

N°	Solvant	δ_F ppm
30a	CCl_4	162,4
30b	CCl_3F	163,1
31	$CHCl_3$	158,7

Tableau 10 - Paramètres du fluor axial en C-5

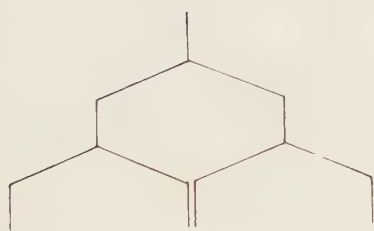


Fig. 21 - Spectre du fluor de 30b.

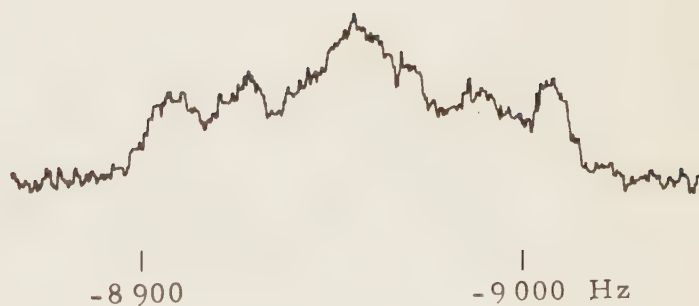
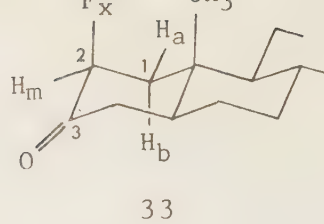
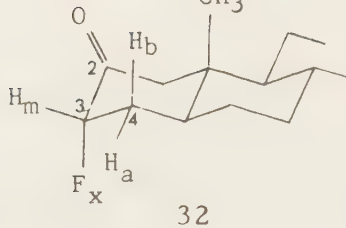


Fig. 22 - Spectre du fluor de 31.



N°	Solvant	δ_F ppm	J_{MX}	S_{BX}	S_{AX}	1 Hz
32	CCl_4	186,1	$[50,5^{+1,0}]$			
33	CCl_4	182,1	$50,3^{+1,0}$ $[50,2^{+0,5}]$	$42,8^{+1,0}$	$17,5^{+0,7}$	$7,0^{+1,0}$
"	$CDCl_3$	183,5	$49,5^{+1,0}$ $[50,2^{+0,3}]$	$35,2^{+0,5}$	$21,6^{+1,0}$	$6,0^{+1,0}$
			J_{MX}	J_{BX}	J_{AX}	1 Hz
Moyenne			$50,2^{+0,3}$			$6,5^{+1,0}$
33	$CDCl_3$			$[36,0^{+0,3}]$	$[20,6^{+0,3}]$	
"	CCl_4			$\sim [43,6^{+1,0}]$	$\sim [16,7^{+0,7}]$	

Tableau 11 - Paramètres du fluor axial des cétones .

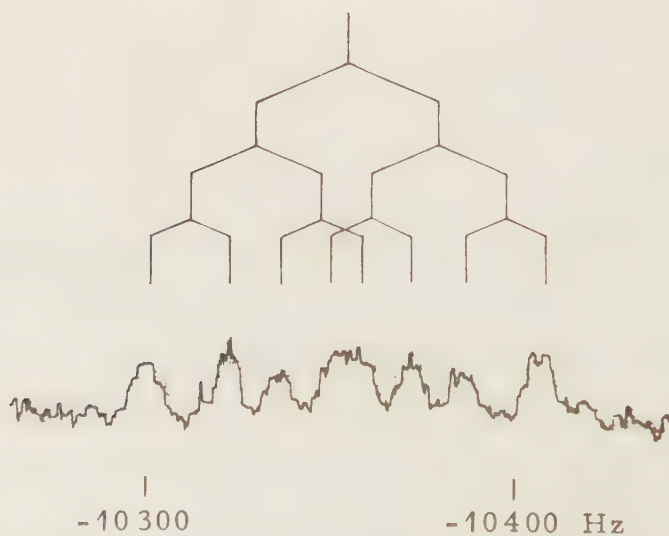


Fig. 23 - Spectre du fluor de 33 en solution dans $CDCl_3$.

L'hydrogène axial H_b résonne à champ plus élevé que l'équatorial H_a . Ces valeurs donnent à 60 MHz

$$\nu_A - \nu_B = 28,8 \text{ Hz}$$

et des espacements entre les raies principales du fluor de 31,1 et 21,5 Hz, en très bon accord avec les valeurs mesurées (tableau 11). Dans ce cas, l'écart de 0,8 Hz entre espacements et constantes de couplages est relativement faible. Le spectre du fluor de 32 n'est pas assez bon pour être analysé.

Fluoroalcools et fluoroacétates équatoriaux.

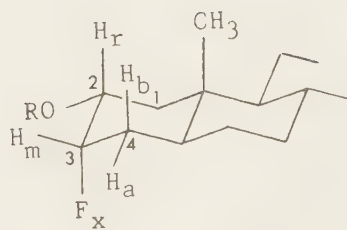
Le spectre du fluor est ici très détaillé et, si le rapport signal sur bruit est bon, les seize composantes attendues dans une décomposition du type premier ordre peuvent être repérées malgré des superpositions importantes dans la région centrale (figure 25). La plus grande séparation est égale au couplage géminé et celle de l'ordre de 30 Hz, au couplage avec l'hydrogène du carbone hydroxylique comme le montre le spectre de ces hydrogènes. Les deux séparations restantes sont dues par conséquent aux hydrogènes méthyléniques voisins.

Les signaux de ces hydrogènes sont très peu visibles sur le spectre à 60 MHz où ils sont en grande partie noyés dans le massif des hydrogènes méthyléniques. Ils sont mieux séparables à 100 MHz ; pour 36a par exemple il est possible de déterminer que l'hydrogène équatorial H_a est à champ le plus bas et que $J_{AB} = 14,8 \text{ Hz}$, $J_{AX} = 12,0 \text{ Hz}$; il semble que l'hydrogène axial soit à champ nettement plus élevé, en conséquence de quoi les séparations mesurées dans le spectre du fluor seraient peu différentes des constantes de couplage. Cette hypothèse est étayée par le bon accord observé pour 36a entre la valeur 12,8 Hz mesurée sur le spectre du fluor et celle de 12,0 Hz mesurée sur le spectre des hydrogènes, ainsi que par l'homogénéité des résultats.

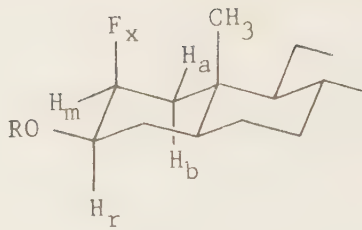
Nous avons essayé sans succès d'identifier les raies de H_a et H_b en irradiant sélectivement, comme pour la fluorocétone 33, chaque pic donné par H_m . Les raies de H_a , couplées avec H_m par 3 Hz, ont pu être identifiées, mais non celles de H_b , sans doute plus faiblement couplées.

Fluoroalcools et fluoroacétates axiaux.

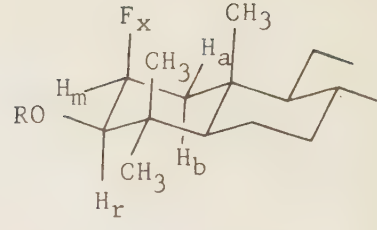
Le spectre du fluor présente un aspect de triplet (figure 26), qui s'explique par l'existence d'un couplage gauche avec l'hydrogène porté par le carbone hydroxylique, bien plus petit que le couplage trans précédent. Les raies extérieures contiennent quatre composantes dues aux hydrogènes voisins gauches. Ces composantes peuvent être décelées dans un spectre suffisamment net comme celui de l'acétate 38b (figure 26).



34 a R = H
b R = Ac



35 a R = H
b R = Ac



36 a R = H
b R = Ac

N°	δ_F ppm	J_{MX}	J_{RX}	S_{BX}	S_{AX}	1 Hz
34a	204,5	$52,2^{+0,3}$	$29,4^{+1,5}$			
34b	201,3		$28,6^{+1,0}$			
35a	197,5 e	$49,4^{+1,0}$ [52,0 ⁺ -1,0]	$29,8^{+1,0}$	$49,4^{+1,0}$	$11,5^{+0,5}$	
35b	194,3	$49,9^{+1,0}$ [51,7 ⁺ -0,5]	$29,6^{+0,2}$	$46,4^{+1,0}$	$11,4^{+0,2}$	
36a	196,9	$48,9^{+0,5}$ [50,8 ⁺ -0,3]	$32,7^{+0,5}$ [32,8 ⁺ -0,3]	$48,9^{+0,5}$	$12,8^{+0,5}$	$8,0^{+1,0}$
36b	195,0	$52,0^{+0,5}$ [52,0 ⁺ -0,3]	$32,6^{+0,5}$ [32,6 ⁺ -0,3]	$45,6^{+0,5}$	$11,5^{+0,5}$	$6,0^{+1,0}$
		J_{MX}	J_{RX}	J_{BX}	J_{AX}	1 Hz
Moyenne		$51,7^{+0,3}$				$7,0^{+1,0}$
35a, 36a				$\sim 49,0^{+0,5}$	$\sim 10,7$	
35b, 36b				$\sim 46,0^{+0,5}$	$\sim 10,7$	
34a-35b			$29,4^{+0,3}$			
36a, 36b			$32,7^{+0,2}$			

Tableau 12 - Paramètres du fluor axial des alcools et acétates équatoriaux.
Solvant CCl₄.

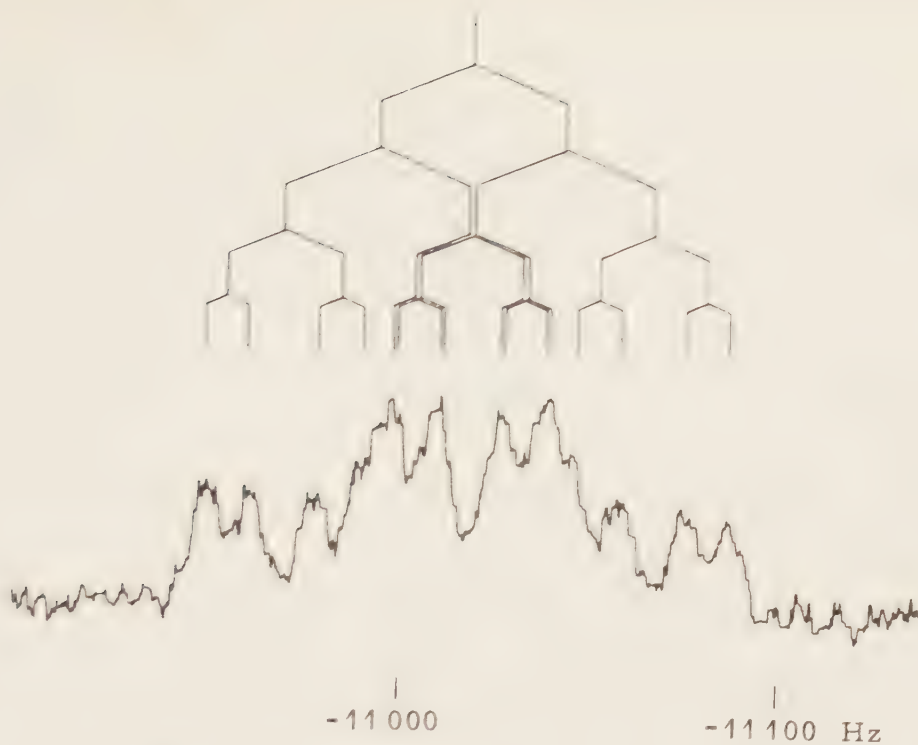
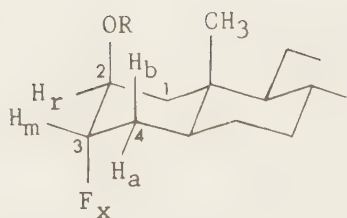


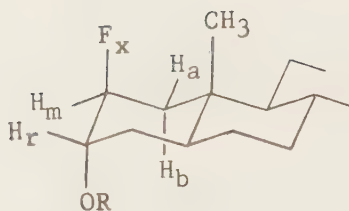
Fig.24 - Spectre du fluor de 35a



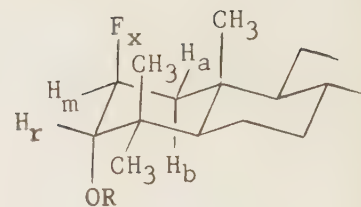
Fig.25 - Spectre du fluor de 36a



37a R = H
b R = Ac



38a R = H
b R = Ac



39b R = Ac

N°	δ_F ppm	J_{MX}	S_{BX}	S_{AX}	S_{RX}	1 Hz
37a	184,8	$[46,7^{+1,0}]$				
37b	186,7	$[46,7^{+1,0}]$				
38a	178,5	$[47,0^{+1,0}]$				
38b	180,0	$46,0^{+0,5}$	$46,0^{+0,5}$	$\sim 11,6^{+1,0}$	$\sim 9,0^{+1,0}$	9^{+1}
39b	178,0	$46,6^{+0,5}$ $[46,6^{-0,2}]$	$46,6^{+0,5}$	$14,3^{+0,5}$	$\sim 6,0^{+1,0}$	7^{+1}
		J_{MX}	J_{BX}			1 Hz
Moyenne		$46,5^{+0,2}$				
38b, 39b			$\sim 47,0^{+0,5}$			8^{+1}

Tableau 13 - Paramètres du fluor axial des alcools et acétates axiaux
Solvant: CCl_4 .

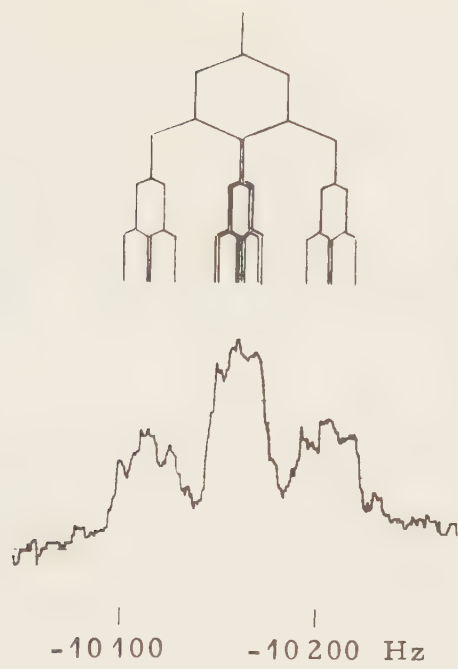


Fig. 26 - Spectre du fluor de 38b.

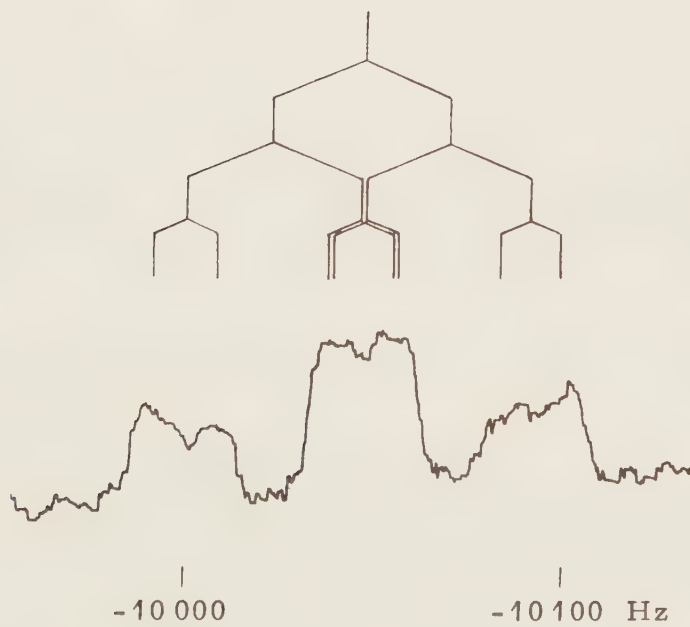
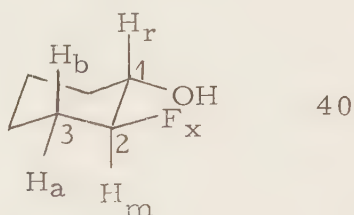


Fig. 27 - Spectre du fluor de 39b.

b- Fluorocyclohexanol trans (4) (6)



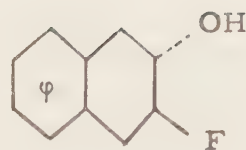
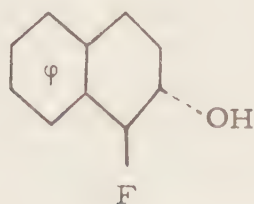
N° Solvant	ϕ ppm	J_{MX}	L	$J_{AX} + J_{BX} + J_{RX}$	1 Hz
40 CCl_3F	$182,5 \pm 0,2$	$50,2 \pm 0,4$	$27,5 \pm 0,5$	$30,0 \pm 2,0$	$9,0 \pm 2,0$

Tableau 14 - Paramètres du fluor du fluorocyclohexanol trans.

La conformation, cis ou trans, n'était pas connue avec certitude au début de cette étude. Il y avait lieu aussi de déterminer s'il existait un équilibre conformationnel entre les deux formes chaise comme dans de nombreux dérivés du cyclohexane, en particulier le fluorure de cyclohexyle (16)

Le spectre du fluor vers $25^\circ C$ est un doublet très net, absolument semblable, par sa séparation et sa largeur de raie à mi hauteur, à celui du stéroïde 23b (figure 17). Cette quasi identité montre que la molécule est à peu près uniquement dans la conformation avec fluor et hydroxyle équatoriaux. L'effet de l'autre conformation n'est pas visible sur le spectre et celle-ci, si elle existe, ne peut être qu'en très faible proportion. Cette conclusion est confirmée par la valeur $8,6 \pm 0,2$ Hz du couplage entre les hydrogènes H_1 et H_2 , montrant que ces hydrogènes sont diaxiaux.

Pour vérifier ce résultat, nous avons enregistré le spectre à plusieurs températures entre -75° et $+90^\circ C$: il ne change pas d'aspect et le déplacement chimique varie régulièrement en augmentant légèrement de 178,8 p.p.m. à -75° jusqu'à 182,7 p.p.m. à $+90^\circ$. Nous n'avons pas non plus observé le spectre de l'autre isomère, lequel doit être un triplet analogue à celui de 38b (figure 26).



N°	Solvant	ϕ ppm	$^2J_{FH}$	$^3J_{FH}$	L Hz
41	CCl_3F	$180,0 \pm 0,5$	$53,0 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,2$	9 ± 1
42	"	$188,3 \pm 0,3$	$50,7 \pm 0,2$		~ 30

Tableau 15 - Paramètres du fluor des fluorotétralols .

La partie cyclohexanique de ces composés, ayant un côté commun avec un noyau benzénique, ne peut prendre la forme chaise des cycles précédents. Sa forme, dite demi-chaise est plus aplatie et les substituants sont dits pseudo-axiaux ou pseudo équatoriaux.

a- Fluoro-1 tétralol-2 trans .

Le spectre du fluor est un doublet de doublets avec des composantes de largeur relativement faible: le fluor est donc benzylique, c'est à dire en C_1 . La valeur 7,1 Hz du couplage entre les hydrogènes H_1 et H_2 montre que ceux-ci sont pseudo-diaxiaux, et que le fluor et l'hydroxyle sont, par conséquent, pseudo-diéquatoriaux. La valeur 13,9 Hz pour $^3J_{F_1H_2}$ est compatible avec l'angle dièdre FCC, CCH voisin de 60° donné par cette structure (cf. p. 75)

b- Fluoro-2 tétralol-3 trans .

Le spectre du fluor est un doublet aux composantes très élargies, ce qui montre que ce fluor est aliphatique, c'est à dire en C_2 , et équatorial. La valeur 8,2 Hz du couplage entre les hydrogènes H_2 et H_3 montre que ces derniers sont pseudo-axiaux, et donc que OH est pseudo-équatorial. La valeur de $^2J_{FH}$, pratiquement identique à celle dans le fluorocyclohexanol, constitue également un argument solide pour la structure proposée (cf. p. 70).

D- Composés cyclopentaniques (4) (6) (16)

La structure de ces composés diffère notablement de celle des composés cycliques en C_6 . Le cycle est très sensiblement plan, ou peut osciller légèrement autour d'une position moyenne plane, en sorte que les angles dièdres des substituants voisins sont approximativement égaux à 0° ou 120° . De plus, ce cycle est le siège d'une tension interne importante, ce qui modifie légèrement les angles des liaisons entre elles.

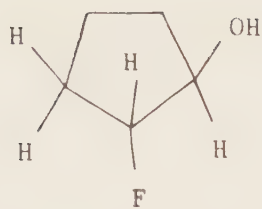
a- Fluoroindanols cis et trans

La synthèse fournit un mélange des deux isomères qu'il n'a pas été possible de séparer: les mesures ont donc été faites sur ce mélange.

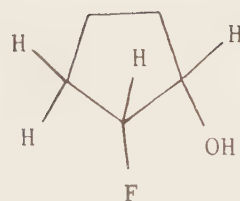
Le spectre du fluor des deux isomères est un doublet de doublets, ce qui montre que le fluor est bien fixé sur C_1 . Les constantes de couplage $^3J_{F_1H_2}$ et $^3J_{H_1H_2}$ sont pratiquement les mêmes dans les deux spectres, ce qui ne permet pas de les identifier. Le déplacement chimique 188,7 p.p.m., de l'un d'eux nettement supérieur à celui de l'autre, 177,6 p.p.m., permet d'attribuer, par analogie avec les résultats donnés par les cycles en C_6 qui seront examinés plus en détail par la suite, le plus petit angle dièdre FCC, CCOH, c'est à dire la configuration cis, à l'isomère qui a le plus grand déplacement chimique. L'étude infrarouge de la bande de vibration OH confirme ce résultat.

b- Fluorocyclopentanols cis et trans

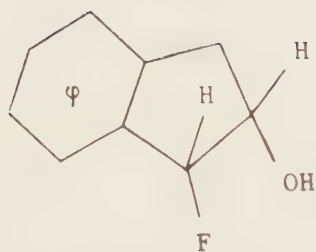
Ces composés ont pu être obtenus purs et étudiés séparément. La différence de leurs déplacements chimiques permet là aussi de les identifier sans ambiguïté. Les spectres du fluor sont dissymétriques et ne peuvent donc être convenablement interprétés qu'avec une analyse complète du spectre des hydrogènes.



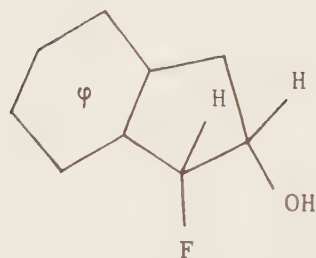
43



44



45



46

N°	Solvant	ϕ^* ppm	$^2J_{FH}$	$^3J_{FH}$	L Hz
43	CCl_3F	180,1			
44	"	196,0			
45	"	$177,6^{+0,2}_-0,2$ e	$56,3^{+0,3}_-0,3$	$19,7^{+0,3}_-0,3$	6^{+1}_-1
46	"	$188,7^{+0,2}_-0,2$ e	$57,3^{+0,3}_-0,3$	$18,8^{+0,3}_-0,3$	6^{+1}_-1

Tableau 16 - Paramètres du fluor des fluoroalcools cyclopentaniques .

CHAPITRE III

RELATIONS ENTRE LES CONSTANTES DE COUPLAGE FLUOR-HYDROGENE ET LA STRUCTURE

Nous considèrerons d'abord les constantes de couplage fluor-hydrogène dans les molécules cycliques. La structure de ces dernières étant pratiquement rigide, il nous sera possible de relier les constantes mesurées à des paramètres de structure bien déterminés. Nous citerons brièvement les quelques études théoriques qui ont été faites sur ces questions, études encore très partielles et imparfaites en raison de la complexité de la structure électronique de l'atome de fluor.

Les composés acycliques qui seront étudiés ensuite sont le siège de rotations rapides autour des liaisons carbone-carbone; de ce fait, un paramètre de R.M.N. mesuré n'est plus caractéristique d'une structure, mais correspond à la moyenne dans le temps des valeurs pour les divers isomères de rotation, ou rotamères. La détermination de la proportion de ces rotamères sera alors le problème principal à résoudre.

1- COMPOSES CYCLIQUES

Les très nombreuses mesures de constantes de couplage effectuées à ce jour, principalement entre hydrogènes, ont montré que celles-ci dépendaient de multiples facteurs intra et intermoléculaires:

- 1- le nombre de liaisons intervenant entre les atomes couplés
- 2- le type de ces liaisons
- 3- les angles définissant la géométrie de la molécule
- 4- la longueur des liaisons
- 5- la nature des substituants
- 6- le solvant
- 7 la température

Les composés que nous avons étudiés nous permettent de discuter essentiellement des effets 1, 3 et 5, les autres effets étant constants ou variant très peu d'un composé à l'autre.

A- Composés cyclohexaniques de conformation chaise

La chaîne carbonée du cyclohexane dans la conformation chaise mérite une étude particulière en raison du grand nombre de composés où elle se trouve. Le cycle A des stéroïdes qui ont été cités dans le chapitre II peut être considéré comme un tel cycle assez peu déformé, de même que le squelette du fluorocyclohexanol trans.

a- Constantes de couplage géminé : effet de l'orientation d'un groupement hydroxyle ou acétoxyle voisin.

Les nombreuses valeurs mesurées montrent (figure 28) que $^2J_{FH}$ est plus grand d'environ 5 Hz lorsque le groupe OR=OH ou OAc voisin est équatorial que lorsque il est axial. Cette différence est suffisamment importante pour pouvoir être utilisée dans une détermination structurale. Si l'on se réfère à la valeur 49,0 Hz de $^2J_{FH}$ dans le fluorure de cyclohexyle (16) il apparaît que le groupe OR augmente la constante de couplage lorsqu'il est équatorial et qu'il la diminue lorsqu'il est axial.

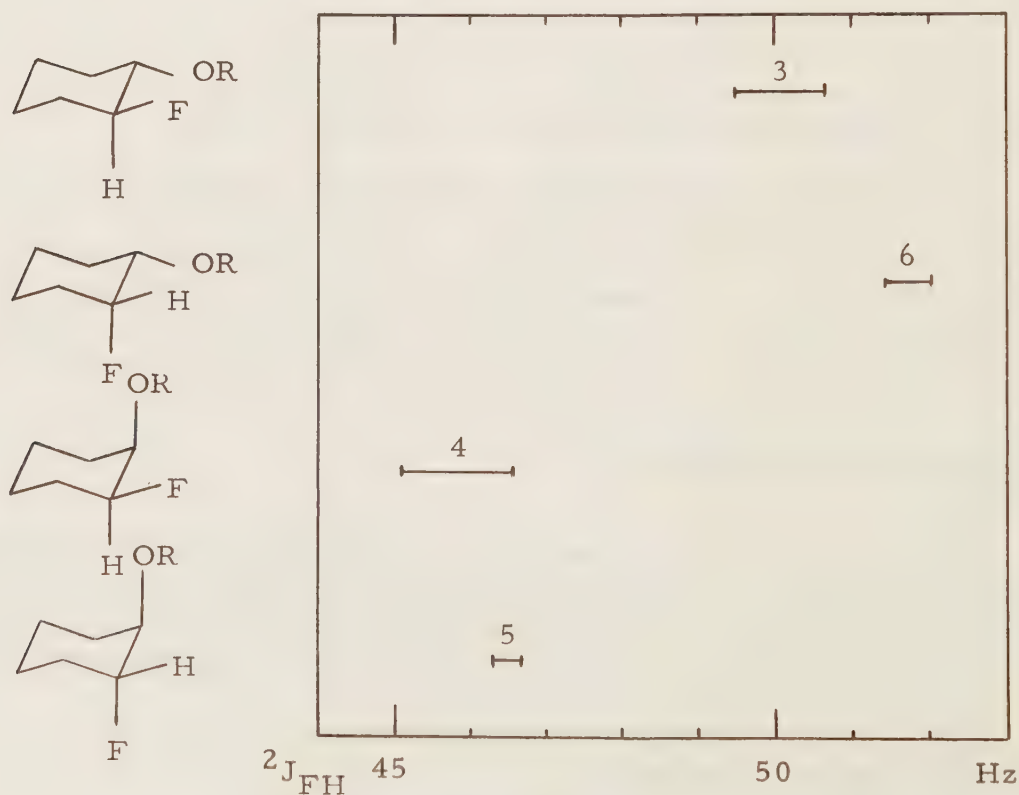
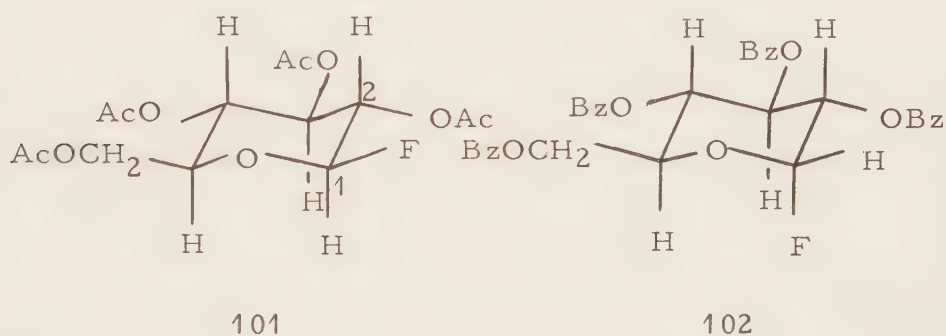


Figure 28- Valeur de $^2J_{FH}$ en fonction de l'orientation d'un groupe OR hydroxyle ou acétoxyle. Les chiffres au dessus des traits indiquent le nombre de mesures.

Notons que le même effet a été observé pour les constantes de couplage géminées hydrogène-hydrogène (18, p. 197), compte tenu du signe négatif de ces dernières, et qu'il a pu être convenablement interprété dans ce cas par J. A. POPLE et A. A. BOTHNER-BY au moyen d'une théorie d'orbitales moléculaires localisées (19)

Signalons que dans les fluoropyranosides, malgré la présence d'un oxygène dans le cycle à côté du carbone fluoré, les valeurs de $^2J_{FH}$ mesurées (20) sont compatibles avec celles indiquées sur la figure 28. Ces molécules comportent un groupement OAc, OMe ou OBz équatorial voisin du carbone fluoré, tandis que le fluor est axial ou équatorial. Deux exemples, n° 101 et n° 102, sont donnés ci-dessous.



Les valeurs mesurées pour quinze composés sont comprises entre 51,7 et 53,4 Hz et correspondent bien à celles des types avec OR équatorial relevées sur la figure 28. Elles le sont toutefois légèrement supérieures et cette différence sera commentée lorsque nous examinerons les molécules acycliques à propos d'un résultat similaire, (p. 101)

b- Constantes de couplage vicinal

α - entre atomes trans

Nos résultats sont regroupés avec ceux de la littérature dans le tableau 17. Les valeurs dans le fluorocyclohexane (16), le difluoro-1,1 cyclohexane (21) et le difluoro-1,1 dibromo-1,2 chloro-2 éthane (22) ont été mesurées sur des conformères fixes à basse température. Celle relative au tétrachloro-1,1,2,2 fluoro-1 éthane (23) a été déduite de l'étude de la variation avec la température de la constante de couplage moyenne observée; un examen approfondi des facteurs énergétiques de l'expérience a confirmé la validité de cette donnée (24). Il faut remarquer que les résultats relatifs au fluorocyclohexane, et au difluoro-1,1 cyclohexane, ayant été déterminés sur le spectre du fluor seul, sont certainement inférieurs aux constantes de couplage réelles. Ces constantes peuvent être reliées à la somme des électronégativités E des atomes A₁, A₂, A₃ et A₄ fixés sur les carbones de liaison autres que le fluor et l'hydrogène considérés (figure 29).

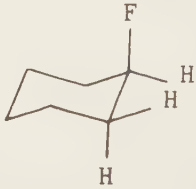
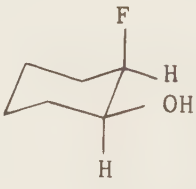
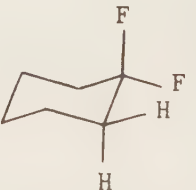
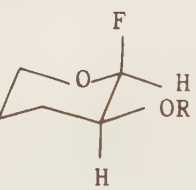
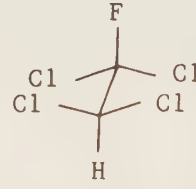
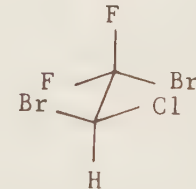
	ΣE	Réf.	J_{FH}^t Hz
	9,6	tableau 6 tableau 7 (16)	~ 46,0 ~ 49,0 ~ 47,0 ~ 43,5
	10,9	tableau 12	29,4 32,7
	11,3	(21)	34,3
	11,8	(20)	23,5 à 25,4
	13,0	(23)	18,2
	13,07	(22)	18,5 18,9

Tableau 17 - Valeur de J_{FH}^t dans les cyclohexanes et éthanes substitués.

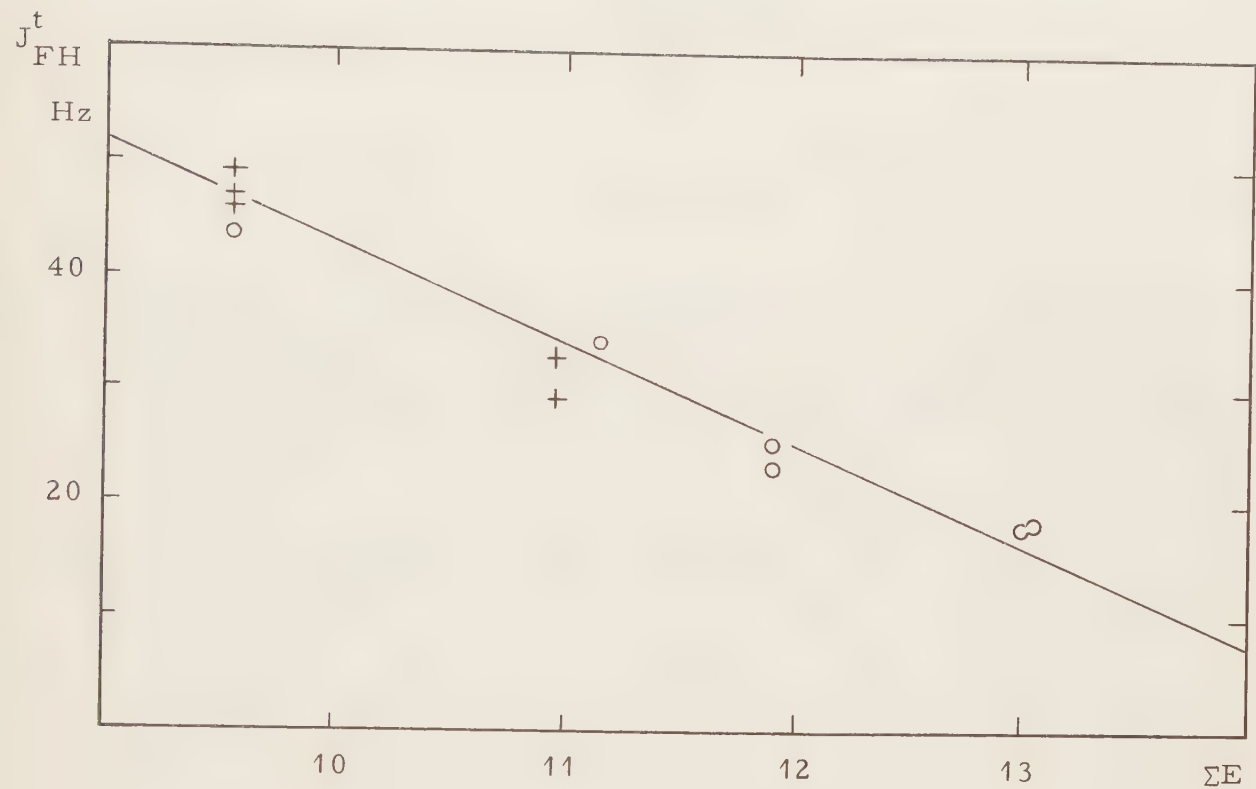


Fig.30 - Variation de J_{FH}^t en fonction de la somme des électronegativités des substituants .

+ : nos mesures o : données de la littérature

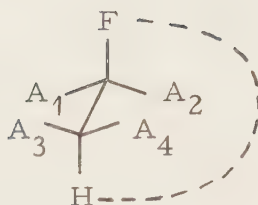


Figure 29

Les valeurs prises pour E sont celles de M. HUGGINS (25) et la somme ΣE est indiquée pour chaque cas dans le tableau 17. La figure 30 montre que J_{FH}^t diminue d'une façon très sensiblement linéaire lorsque ΣE augmente, et que cette variation peut se traduire par l'équation

$$J_{FH}^t = 130,0 - 8,75 \Sigma E \quad [1]$$

L'écart moyen entre les valeurs données par cette équation et les valeurs expérimentales est de l'ordre de 2 Hz. Cet écart ne semble pas exagéré si l'on considère que les électronégativités ne sont pas connues à mieux de 0,1 près, que les conditions de solvant et de température ne sont pas les mêmes pour toutes les mesures, et que l'angle dièdre FCC, CCH n'est sans doute pas exactement égal à 180° dans tous les composés. La corrélation obtenue montre nettement que l'électronégativité des atomes substituants est le facteur principal fixant la valeur de J_{FH}^t .

Une relation analogue à la nôtre a également été proposée par R.J. ABRAHAM et col. (24) à partir des seules données de la littérature citées ici :

$$J_{FH}^t = 125 - 8,27 \Sigma E$$

β - entre atomes gauches

Les constantes de couplage vicinal entre atomes gauches sont relativement petites et peuvent rarement être mesurées sur le spectre du fluor en raison de la largeur des composantes. Il devient pratiquement impossible de les déterminer si le fluor est couplé avec plus d'un hydrogène gauche.

- fluor axial

Nous avons pu mesurer les séparations avec précision uniquement pour les fluoroalcools et fluoroacétates équatoriaux à fluor axial (tableau 12, figure 31) ; elles varient très peu autour de 11,5 Hz et les constantes de couplage correspondantes doivent être de l'ordre de 10,7 Hz.

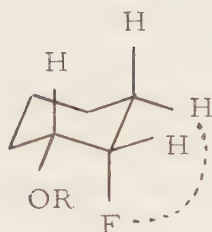


Figure 31

Notons que dans le difluoro-1,1 cyclohexane, la séparation vaut également 11,5 Hz (21); dans les fluoropyranosides (cf. p.71) les constantes de couplage varient entre 8,0 et 11,7 Hz.

Dans le cas de 38b (tableau 13, figure 32) les deux constantes peuvent être estimées à $\sim 10,7$ et $\sim 9,0$ Hz. Une valeur de 9 Hz a également été trouvée, pour un hydrogène dans une conformation identique à celle de H_r , dans la fluoro-9 α hydroxy-11 β progestérone (26, p. 131). Notre valeur $\sim 9,0$ Hz est donc vraisemblablement relative à H_r .

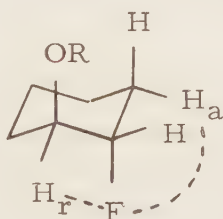


Figure 32

Il est très vraisemblable que les composés donnant des valeurs sensiblement différentes de celles citées ici, tels que 39b et 33, sont dans une conformation de chaise déformée.

- fluor équatorial

Il est uniquement possible d'estimer la somme des trois constantes gauches, somme qui peut aussi être donnée avec une bonne approximation par la largeur L d'une raie principale à mi-hauteur. Cette largeur est plus grande de 7 à 8 Hz lorsque le groupement OH ou OAc voisin du fluor est équatorial que lorsqu'il est axial (tableau 7), et cette différence est suffisamment importante pour pouvoir être utilisée dans une détermination structurale.

Référence	OH, OAc	L_{Hz}	$J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}} + J_{\text{RX}}$ Hz
tableau 7	axial	$20,5 \pm 2,0$	$21,6 \pm 1,5$
tableau 7 composé 40	équatorial	$27,8 \pm 1,5$	$30,5 \pm 2,0$

Tableau 18- Largeur des raies principales d'un fluor équatorial.

Cette variation peut provenir du changement de l'effet de OH ou OAc sur les trois constantes, de petites modifications des angles des liaisons, ou plus vraisemblablement d'une différence entre les constantes de couplage $F_{\text{eq.}} - H_{\text{ax.}}$ et $F_{\text{eq.}} - H_{\text{eq.}}$. Les valeurs du tableau montrent que les constantes sont sensiblement plus petites que celles observées avec le fluor axial.

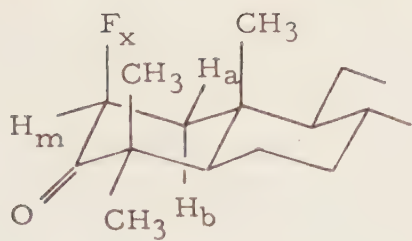
B- Composés cyclohexaniques de conformation non chaise
 α -fluorocétones

α - cas de la cétone 47 (tableau 19)

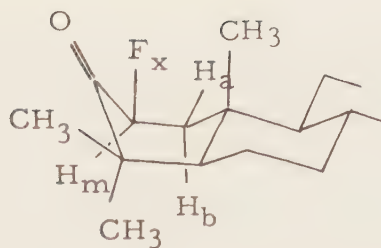
Le spectre du fluor de cette cétone (figure 33) est nettement différent de celui de la cétone 33 non méthylée en C_4 (figure 23), et l'attribution des séparations mesurées ne peut se faire par simple comparaison avec celles de 33.

Nous avons pu, comme pour 33, analyser complètement le spectre des hydrogènes à 100 MHz par découplage sélectif. Les raies de l'hydrogène fixé sur le carbone fluoré constituent deux groupes identiques séparés par 50,2 Hz en raison du couplage avec le fluor. Chaque groupe est un doublet de doublets dont les séparations de 10,5 et 7,0 Hz correspondent au couplage avec les hydrogènes en C_1 . Ces séparations sont assez importantes pour que, en irradiant sélectivement un des groupes, on puisse identifier les raies découplées des hydrogènes en C_1 du même sous-spectre. Nous avons ensuite analysé les deux sous-spectres et déterminé tous les paramètres

$$\begin{array}{ll}
 \nu_A = 222,0 \text{ Hz} & \nu_B = 173,5 \text{ Hz} \\
 J_{AB} = 13,6 \text{ " } & \\
 J_{AM} = 10,5 \text{ " } & J_{BM} = 7,0 \text{ " } \\
 J_{AX} = 29,0 \text{ " } & J_{BX} = 6,0 \text{ " }
 \end{array}$$



47 C



47 B

N°	Solvant	δ_F ppm	J_{MX}	S_{BX}	S_{AX}	1 Hz
47	CCl_4	190,3	$49,3^{+0,3}_{-0,3}$ [50,2 $^{+0,3}_{-0,3}$]	$26,9^{+0,3}_{-0,3}$	$7,2^{+0,3}_{-0,3}$	$4,0^{+0,5}_{-0,5}$
			J_{MX}	J_{BX}	J_{AX}	
			$49,8^{+0,4}_{-0,4}$	[29,0 $^{+0,8}_{-0,8}$]	[6,0 $^{+0,5}_{-0,5}$]	

Tableau 19 - Paramètres du fluor de la fluorocétone 47.

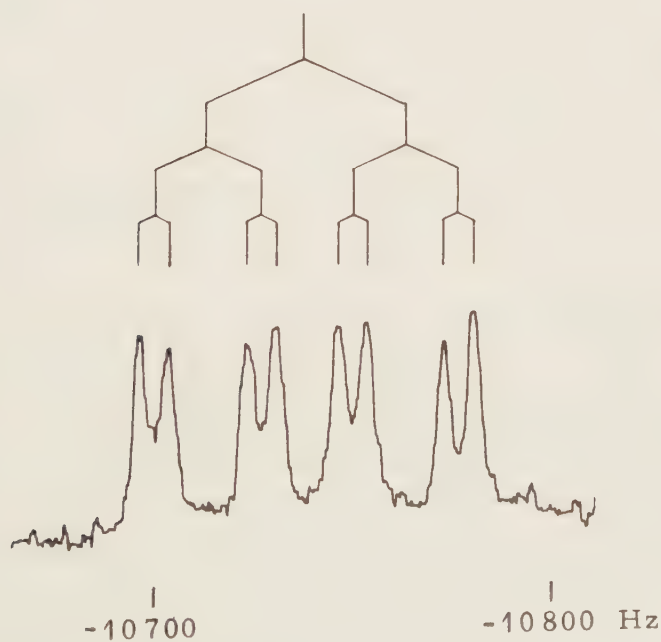


Fig.33 - Spectre du fluor de 47.

Les séparations du spectre du fluor calculées à partir de ces paramètres ont pour valeur

$$S_{AX} = 27,8 \text{ Hz}$$

$$S_{BX} = 7,2 \text{ Hz}$$

en bon accord avec les valeurs mesurées 26,9 et 7,2 Hz. On voit que l'écart entre séparations et constantes de couplage est ici de l'ordre de 1,2 Hz.

Les valeurs de constantes vicinales fluor-hydrogène et hydrogène-hydrogène permettent d'exclure la structure chaise C. La différence importante entre le déplacement chimique du méthyle 19 dans 47 et dans 103 ne peut s'interpréter que par une orientation différente du carbonyle, dont la forte anisotropie magnétique est connue. Cette orientation dans 47 doit être voisine de celle correspondant à la structure bateau B. Une structure sensiblement bateau a aussi été proposée par R. J. ABRAHAM et J. S. HOLKER (27) pour une cétone bromée très voisine, la bromo-2 β lanostène-8 one-3 103, après une discussion basée essentiellement sur les valeurs des constantes de couplage géminé hydrogène-hydrogène dans ce composé, et celles de six cétones voisines. Les paramètres de R. M. N. de 47 sont tout à fait comparables à ceux de cette cétone (tableau 20) ce qui nous incite à penser que la structure des deux composés doit être assez voisine.

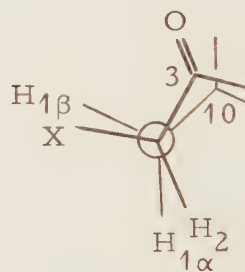
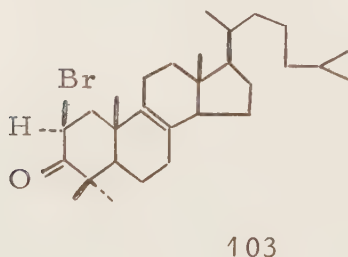


Figure 34- 102 X=Br
47 X=F

N°	δ_M	δ_A	δ_B	$\delta_A - \delta_B$ ppm	J_{AB}	J_{AM}	J_{BM} Hz
47	5,17	2,23	1,73	0,50	13,6	10,5	7,0
103	5,08	2,74	2,19	0,55	13,4	11,1	8,1

Tableau 20- Paramètres des hydrogènes de 47 et 102.

La conformation de C_1 et C_2 proposée pour 103 est représentée selon l'axe C_1C_2 (figure 34) ; l'angle dièdre $H_{1\beta}CC, CCB_r$ vaut environ 19° et l'hydrogène H_A est $H_{1\alpha}$. Ceci nous permet de faire correspondre, dans 47, la constante de 6,0 Hz au couplage entre le fluor et $H_{1\alpha}$, soit pour un angle dièdre de l'ordre de 100° , et la constante de 29,0 Hz au couplage du fluor avec $H_{1\beta}$, soit pour un angle dièdre de l'ordre de 20° .

β - cas des autres cétones

Les valeurs trouvées dans 47 pour les constantes de couplage vicinal $^3J_{FH}$ entre le fluor et les hydrogènes en C_1 , et celles trouvées dans 33 pour le même fragment de chaîne carbonée, font apparaître une variation de $^3J_{FH}$ avec la valeur θ de l'angle dièdre FCC, CCH , d'allure analogue à la variation proposée par M. KARPLUS pour $^3J_{HH}$ (28). La courbe la plus régulière est obtenue en supposant que 33 est dans une forme chaise déformée et que le changement de solvant provoque essentiellement une variation de cette déformation. Si on admet d'autre part que dans 24 et 25 les deux constantes vicinales sont sensiblement égales, on obtient pour un angle dièdre de 60° , une valeur de l'ordre de 7 Hz (tableau 8) qui se place convenablement sur la courbe.

Les structures proposées ici ne peuvent toutefois pas être acceptées comme absolument certaines, de même que l'effet de solvant sur 33 pourrait bien être plus complexe. La courbe proposée doit donc être considérée comme l'hypothèse nous paraissant la plus vraisemblable.

b- fluoroalcool 39a

Le spectre du fluor de 39a (figure 36) est nettement différent de celui de son acétate 39b (figure 27) à l'inverse de tous les autres exemples étudiés. Le spectre des hydrogènes permet de confirmer la valeur de $^2J_{FH}$ et d'identifier la séparation de 7,0 Hz (tableau 21) avec la constante du couplage F- H_3 . Les deux autres séparations mesurées dans le spectre du fluor, qui correspondent au couplage avec les hydrogènes en C_1 , sont très différentes de celles mesurées dans les cycles chaises et une autre structure doit être recherchée.

On peut noter que $^2J_{FH} = 48,8$ Hz est intermédiaire entre 46,5 Hz; valeur correspondant à la chaise, et 51 Hz, valeur que l'on peut attribuer au bateau (figure 28). De même, la valeur 4,8 Hz mesurée pour J_{MR} se place entre 2,7 Hz, valeur convenable pour la chaise, et 8,6 Hz pour le bateau. La bande d'absorption infrarouge de l'hydroxyle montre l'existence à la fois de OH libre et de OH lié (13), ce qui suggère en fait que la molécule est en équilibre conformationnel entre la chaise, où il n'y a pas de liaison hydrogène avec le fluor, et le bateau, où cette liaison existe. Si on admet d'après les résultats précédents, une proportion de 60% de chaise, et comme constantes de couplage vicinal fluor-hydrogène dans la chaise les valeurs 49 Hz et 11 Hz précédemment citées, il est possible

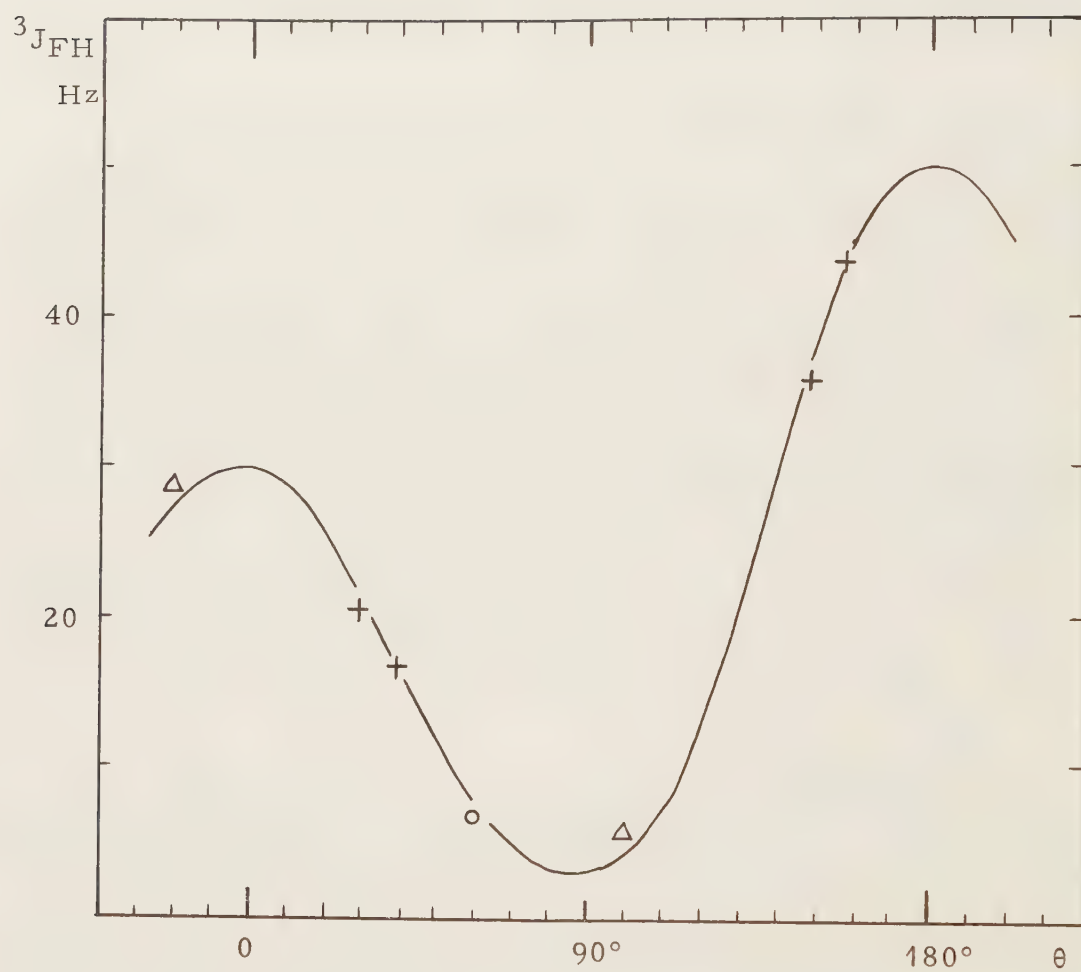
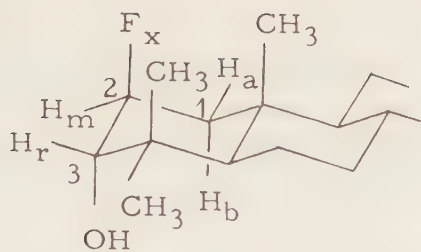
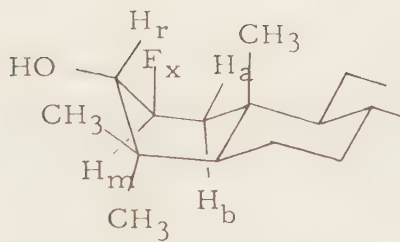


Figure 35 - Variation possible de ${}^3J_{FH}$ avec l'angle dièdre θ dans les fluorocétone.
 + : 33 Δ : 47 o : 24 et 25.



39a-C



39a-B

Solvant	δ_F ppm	J_{MX}	S_{BX}	S_{AX}	J_{RX}	1 Hz
CCl_4	178,6	$49,5 \pm 1,5$ [48,8 $\pm$ 0,2]	$35,6 \pm 1,5$	$20,0 \pm 0,5$	$7,0 \pm 1,0$ [7,5 $\pm$ 0,2]	$6,0 \pm 1,0$

Tableau 21- Paramètres du fluor du fluoroalcool 39a .



Figure 36 - Spectre du fluor de 39a .

d'estimer ces constantes dans le bateau à partir des séparations mesurées. On obtient ainsi 16 Hz pour l'angle dièdre de 120° et 33 Hz pour 0° , valeurs compatibles avec une courbe voisine de celle tracée pour les cétones.

c- aperçu théorique

Aucun travail théorique approfondi n'a été effectué à ce jour sur les constantes de couplage vicinal $^3J_{FH}$. Nous citerons ici les arguments qui ont été avancés pour indiquer que la variation de $^3J_{FH}$ avec l'angle dièdre θ est vraisemblablement du même type que celle de $^3J_{HH}$ avec θ .

Il a été montré que pour les couplages hydrogène-hydrogène le seul terme à considérer dans l'expression théorique de RAMSAY (29) est le terme de contact. Pour le fluor, qui comporte des électrons $\dot{p}$, les termes décrivant l'interaction spin nucléaire - orbite électronique peuvent jouer un rôle non négligeable. J. POPLÉ a calculé cet effet (30) et montré, sur l'exemple des $^2J_{FH}$, qu'il n'apportait qu'une faible contribution dans la constante de couplage. Le terme prépondérant est donc là aussi le terme de contact.

M. KARPLUS a effectué, pour calculer $^2J_{FH}$ dans les fluoroéthylènes (28) une simple modification de l'expression qu'il avait établie pour $^2J_{HH}$ dans la théorie de la liaison de valence. Il a fait pour cela l'hypothèse, qu'il faut considérer selon son propre avis comme assez grossière, que la substitution du fluor à l'hydrogène ne changeait pas les coefficients de structure de l'état fondamental. Il a d'autre part, estimé directement la densité électronique au noyau du fluor à partir du couplage hyperfin dans la résonance électronique d'un radical libre fluoré. La valeur ainsi trouvée est de l'ordre de deux fois la densité au noyau d'un hydrogène. Il considère aussi comme possible la valeur égale à trois fois la densité au noyau d'hydrogène proposée par GUTOWSKY pour expliquer certains spectres de fluorobenzènes. Ces deux résultats lui permettent, avec une estimation de l'énergie d'excitation moyenne de 8,5 ev, de calculer des valeurs limites de $^2J_{FH}$ de l'ordre de grandeur des constantes mesurées.

Le même procédé peut être appliqué au calcul des $^3J_{FH}$ (31, p. 189); il donne alors une variation de $^3J_{FH}$ avec l'angle dièdre FCC, CCH d'allure identique à la variation de $^3J_{HH}$ avec l'angle dièdre HCC, CCH. Il indique d'autre part que les constantes $^3J_{FH}$ valent de 2, 1 à 3, 2 fois les constantes $^3J_{HH}$, ce qui constitue une estimation correcte des valeurs mesurées.

2 - COMPOSES ACYCLIQUES

Nous nous intéresserons d'abord aux constantes de couplage vicinal $^3J_{FH}$ et $^3J_{HH}$ pour déterminer en première approximation les populations des divers rotamères

A- Constantes de couplage vicinal

Sur la figure 37 sont représentées les trois formes décalées d'un éthane substitué, que l'on admet correspondre aux trois conformères énergétiquement favorisés, ou rotamères.

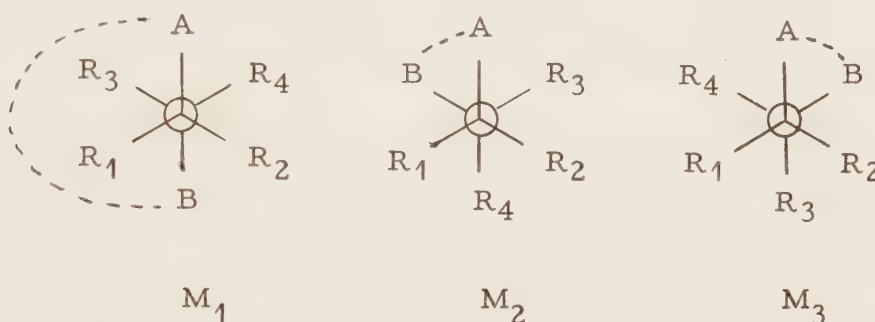


Figure 37 - Conformères privilégiés d'un éthane substitué.

A et B sont les atomes F, H ou H, H entre lesquels on mesure la constante de couplage J , les substituants R sont identiques ou non. Soient J^1 , J^2 , J^3 les constantes de couplage entre A et B pour chaque rotamère, et n_1 , n_2 , n_3 les populations de ces rotamères; la constante de couplage mesurée a pour valeur, dans le cas de l'échange rapide qui est le nôtre:

$$J = n_1 J^1 + n_2 J^2 + n_3 J^3$$

avec

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1$$

La valeur de J dépend par conséquent de cinq variables.

a- Cas de la libre rotation

On dit qu'il y a libre rotation autour des liaisons C-C lorsque la population de chaque rotamère est égale à $1/3$; cette situation se présente lorsque les rotamères ont même énergie par raison de symétrie, ou lorsque la température est très élevée. La constante de couplage mesurée est alors égale à la moyenne des constantes des trois rotamères:

$$J^m = 1/3 (J^1 + J^2 + J^3)$$

Le cas des constantes de couplage fluor-hydrogène a été étudié par R. ABRAHAM et L. CAVALLI (32) . Ils ont montré que la constante moyenne J_{FH}^m , mesurée directement s'il y a libre rotation, ou calculée s'il n'y a pas libre rotation à température ordinaire, dépend de la nature des quatre substituants par la relation:

$$J_{FH}^m = 53,03 - 3,38 \Sigma E \quad [2]$$

où E est l'électronégativité de HUGGINS (25) pour le premier atome de R . Compte tenu des incertitudes portant en particulier sur les électro-négativités, cette relation permet de calculer J_{FH}^m avec un écart moyen de 1,3 Hz . Nous avons appliqué cette formule dans nos composés aux couplages du fluor avec les hydrogènes des méthyles (tableau 22) en prenant 2,75 pour l'électronégativité d'un phényle (33) .

L'écart systématiquement positif entre valeur mesurée et valeur calculée tient à la classe particulière de composés examinés ici, comme le montre le graphique de J_{FH}^m en fonction de ΣE (32) . Pour des groupes autres que le méthyle, l'écart est vraisemblablement plus petit, ou même négatif . Pour étudier les corrélations à l'intérieur d'une classe particulière de composés, il y aurait donc éventuellement intérêt à choisir une relation particulière à cette classe . Nous aurons l'occasion de mettre cette idée en pratique dans les calculs .

La forme de la relation [2] provient manifestement du fait que la constante de couplage trans J_{FH}^t , dont la contribution à J_{FH}^m est prépondérante, varie linéairement avec ΣE comme nous l'avons vu . Son manque de rigueur peut provenir en particulier d'une variation complexe des constantes de couplage gauche J_{FH}^g avec l'électronégativité des substituants (24) . L'électronégativité d'un atome dépendant en fait de l'entourage de celui-ci, on pourrait tenter d'améliorer la précision de la relation en utilisant des électronégativités de groupes (33) .

Pour les constantes de couplage hydrogène-hydrogène, R. ABRAHAM et K. PACHLER (34) ont établi une relation qui peut se mettre sous la forme (32)

$$J_{HH}^m = 14,5 - 0,8 \Sigma E \quad [3]$$

les électronégativités étant cette fois celles des premiers atomes des quatre substituants autres que les hydrogènes considérés . Cette relation permet de calculer J_{HH}^m avec un écart moyen de l'ordre de 0,26 Hz . Nous avons appliqué cette formule dans nos composés aux couplages faisant intervenir un méthyle, et trouvé un écart maximum entre valeur mesurée et calculée de 0,7 Hz , ces valeurs étant elles-mêmes de l'ordre de 6,5 Hz .

N°	Fluoroalcools		J _{obs.}	Σ E	J _{calc.}	J _{obs.} - J _{calc.}
5	CH ₃ -CHF-CH ₂ OH		23,6	9,20	21,9	1,7
6	CH ₃ -CHF-CHOH-CH ₃	E	24,1	"	"	2,2
7	"	T	24,1	"	"	2,2
8	CH ₃ -CHF-CHOH-Ø	E	23,9	"	"	2,0
9	"	T	23,7	"	"	1,8
10	CH ₃ -CHF-COH(CH ₃) ₂		24,4	"	"	2,5
17	(CH ₃) ₂ CF-CH ₂ OH		21,0	9,60	20,6	0,4
18	(CH ₃) ₂ CF-CHOH-CH ₃		21,6	"	"	1,0
19	(CH ₃) ₂ CF-CHOH-Ø		21,9	"	"	1,3
20	(CH ₃) ₂ CF-COH(CH ₃) ₂		21,6	"	"	1,0

Tableau 22 - Constantes de couplage vicinal observées et calculées, en hertz, entre le fluor et les hydrogènes d'un méthyle.

b- Cas où il n'y a pas libre rotation (53)

Dans le cas général où les populations n_1 , n_2 , n_3 sont différentes, le problème de la détermination de celles-ci et des constantes de couplage individuelles est relativement complexe. Il est possible de le résoudre en étudiant comment varient avec la température les constantes de couplage mesurées (23); il faut alors supposer entre autre que les différences d'énergie entre rotamères ne changent pas avec la température. Une autre façon de faire est de tirer les différences d'énergie de mesures autres que celles de R. M. N. (35) ou de les calculer (24): on montre alors qu'elles peuvent varier avec la température, ce qui jette un doute sérieux sur la précision des mesures à température variable.

Nous allons proposer ici une méthode originale, basée sur la comparaison des constantes de couplage mesurées aux constantes moyennes calculées, permettant d'obtenir en première approximation les valeurs des populations.

α - Calcul de la population d'un rotamère à partir de la valeur mesurée d'une constante de couplage vicinal

Pour pouvoir utiliser quantitativement les éléments dont nous disposons il nous est nécessaire de faire l'hypothèse que les deux constantes de couplage gauche sont égales

$$J^2 = J^3$$

Cette égalité suggérée par les relations analogues à celles de M. KARPLUS (28), n'est pas vérifiée en fait comme l'ont montré les mesures sur les molécules rigides ou sur les rotamères fixes "observés" à des températures de l'ordre de -100°C . L'erreur résultant de cette hypothèse sera toutefois petite lorsque J^2 et J^3 seront petits devant J^1 , ce qui est généralement le cas, et lorsque n_2 sera voisin de n_3 . Nous poserons alors

$$J^1 = J^t \quad n_1 = n^t$$

$$J^2 = J^3 = J^g$$

il vient alors

$$J = J^g + n_t (J^t - J^g)$$

$$n_t = \frac{J - J^g}{J^t - J^g}$$

Introduisons la constante de couplage moyenne J^m et le rapport r entre J^t et J^g

$$J^m = 1/3 J^t + 2/3 J^g \quad r = \frac{J^t}{J^g}$$

il vient:

$$J^t = \frac{3r}{r+2} J^m \quad J^g = \frac{3}{r+2} J^m$$

d'où:

$$n_t = p \frac{J}{J^m} - q \quad [4]$$

avec

$$q = \frac{1}{r-1} \quad p = \frac{r+2}{3(r-1)} = q + \frac{1}{3}$$

Les valeurs mesurables extrêmes de J sont J^t et J^g , dont les expressions sont données ci-dessus.

Précision de la méthode:

L'incertitude moyenne sur J_{FH}^m est de 1,3 Hz (32), J_{FH}^m étant par exemple de l'ordre de 17 Hz dans nos composés, l'incertitude relative correspondante est de 0,08. Pour une valeur typique de r égale à 4, p vaut 0,66 et l'incertitude moyenne sur n_t 0,06.

Nous avons tracé sur la figure 38 les courbes représentant la variation de n_t en fonction de r pour des valeurs données de J/J^m ; elles montrent que l'erreur sur n_t provenant d'une erreur sur r est faible lorsque r est grand et lorsque J/J^m est voisin de 1. Pour r de l'ordre de 4, une erreur sur r de 1 et des valeurs de J/J^m non au voisinage immédiat des limites, nous estimerons l'erreur moyenne sur n_t à 0,03.

Si nous estimons également à 0,03 l'erreur pouvant provenir de l'hypothèse faite sur l'égalité des constantes de couplage gauche, et que nous considérons comme négligeable l'effet de l'incertitude sur la valeur mesurée J , nous obtenons une incertitude moyenne sur n_t de l'ordre de 0,12. Nous arriverions à une valeur tout à fait voisine pour les populations déterminées à partir des constantes de couplage hydrogène-hydrogène, l'incertitude moyenne sur J_{HH}^m étant de 0,26 Hz (34) pour des valeurs de J_{HH}^m de l'ordre de 4,5 Hz dans notre cas.

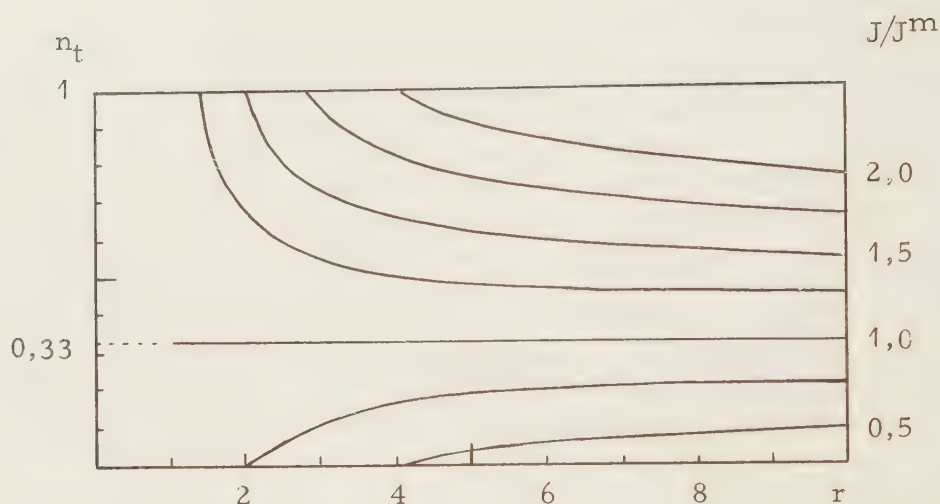


Figure 38 - Variations de n_t avec r pour diverses valeurs de J/J^m .

Une méthode d'un type voisin de celle exposée ici, n'utilisant pas la valeur calculée J^m , a été récemment proposée par E. SNYDER (36). Elle est moins générale que la nôtre car elle ne s'applique que lorsqu'il existe des hydrogènes méthyléniques non équivalents et elle suppose à priori que la population du rotamère stériquement défavorisé est nulle. Cette méthode n'est en particulier pas utilisable s'il existe une liaison hydrogène intramoléculaire comme dans les cas que nous étudions.

Estimation de r :

Lorsqu'il existe des molécules rigides dont la structure est proche de celle d'un des rotamères, les constantes de couplage de celui-ci peuvent être prises égales à celles mesurées sur le composé cyclique. Les constantes entre atomes gauches varient assez rapidement avec l'angle dièdre, une erreur sensible peut alors provenir du manque de connaissance de la valeur de cet angle dièdre dans le rotamère. Une autre source d'informations est la valeur de J_t donnée par la relation [1]. Avant de traiter les cas particuliers, nous allons donner quelques indications générales

- Cas des $^3J_{FH}$

Le tableau 12 nous donne pour le fragment $-\text{CHOH}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{C}\leq$: $J^t = 49,0 \text{ Hz}$, $J^g = 10,7 \text{ Hz}$, d'où $r = 4,6$.

La courbe de la figure 35 indique pour le fragment $-\text{CO}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{C}\llcorner$ $J^t \sim 50 \text{ Hz}$, $J^g \sim 8 \text{ Hz}$, d'où $r \sim 6,2$.

Il est également possible de calculer r à partir de la valeur de J^m donnée par la relation [2] et de celle de J^t donnée par la relation [1], par l'équation

$$r = \frac{2 J^t}{3 J^m - J^t} \quad [5]$$

Notons que J^m correspondant au cas où les trois populations sont égales, la valeur J^g que l'on peut déduire de J^t et de cette valeur de r est exactement la moyenne des deux constantes gauches. Dans les cas qui seront étudiés ici ΣE est compris entre 10 et 11, ce qui donne des valeurs de r allant de 5,7 à 4,9.

Nous estimons donc r comme étant de l'ordre de 4 à 6 dans la série de composés étudiés. Des valeurs nettement plus grandes ont été mesurées pour des éthanes dont les substituants R sont des halogènes, comme $\text{CFCl}_2-\text{CHCl}_2$ par exemple pour lequel $r \approx 18$ (28).

- Cas des $^3J_{\text{HH}}$

Les données de la littérature sur les composés cycliques donnent des valeurs de r comprises entre 3 et 6 environ. Nous déterminerons une valeur plus précise à partir de J^m et J^t dans chaque cas particulier lorsque ce sera possible.

β - Fluoroalcools primaires

- Type $\text{R}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{OH}$

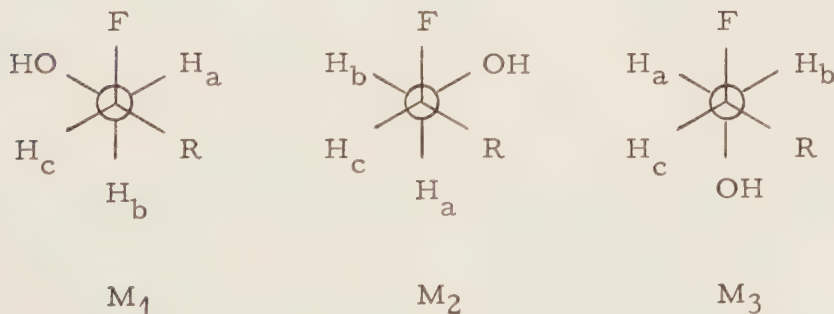
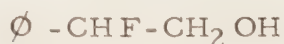


Figure 39 - Rotamères des fluoroalcools $\text{R}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{OH}$

Les hydrogènes méthyléniques n'étant pas équivalents, il existe deux constantes de couplage $^3J_{FH}$ différentes et deux $^3J_{HH}$ différentes. Nous pourrons ainsi déterminer les populations des trois rotamères avec les $^3J_{FH}$ seuls, puis avec les $^3J_{HH}$ seuls; la comparaison des résultats sera ensuite un test pour la validité de la méthode de calcul.



Les paramètres ayant été indicés a, b... lors de l'analyse du spectre (p.30) l'identification de H_a et H_b sur la figure 39 se fait sans ambiguïté en utilisant seulement le fait que J^t est plus grand que J^g pour les $^3J_{FH}$ et les $^3J_{HH}$.

- Utilisation des $^3J_{FH}$

La valeur calculée de J^m est 17,0 Hz. Pour obtenir une valeur plus précise, nous partirons plutôt de la constante 23,1 Hz que nous avons mesurée pour $\phi - CHF - CH_3$ (6) et nous effectuerons une correction -4,4 Hz correspondant à $\Delta E = 1,30$, ce qui donne $J^m = 18,7$ Hz. La valeur calculée de J^t est 36,8 Hz, d'où $r = 3,8$, $p = 0,69$ et $q = 0,36$.

Le calcul de n_t donne alors:

$$\text{pour } J_{AX} = 18,4 \text{ Hz} \quad n_2 = 0,32$$

$$\text{pour } J_{BX} = 31,1 \text{ Hz} \quad n_1 = 0,79$$

on en déduit $n_3 = 1 - n_1 - n_2 = -0,11$. En fait n_3 ne peut être négatif et le signe - provient des incertitudes de calcul. Nous corrigerons le résultat trouvé en posant $n_3 = 0$ et en modifiant proportionnellement n_1 et n_2 , ce qui donne $n_1 = 0,71$ et $n_2 = 0,29$.

- Utilisation des $^3J_{HH}$

La valeur calculée de J^m est 4,6 Hz. Là aussi nous partirons de la valeur 6,4 Hz que nous avons mesurée dans $\phi - CHF - CH_3$; nous effectuerons une correction - 1,0 Hz correspondant à $\Delta E = 1,30$ pour obtenir $J^m = 5,4$ Hz. En l'absence de renseignements précis sur r , nous adopterons la valeur 4,0 d'où $p = 0,67$ et $q = 0,33$.

Le calcul de n_t donne alors:

$$\text{pour } J_{AC} = 7,9 \text{ Hz} \quad n_1 = 0,65$$

$$\text{pour } J_{BC} = 3,0 \text{ Hz} \quad n_3 = 0,04$$

d'où $n_2 = 0,31$

- Comparaison des deux résultats.

Les résultats des deux déterminations sont portés dans le tableau 23; les populations obtenues par différence, et dont la précision est moindre sont notés entre parenthèses.

Données	n_1	n_2	n_3
$^3J_{FH}$	0,71	0,29	(0,00)
$^3J_{HH}$	0,65	(0,31)	0,04
Moyenne	0,68	0,30	0,02 $\pm 0,08$

Tableau 23 - Populations calculées pour ϕ -CHF-CH₂OH

Ces résultats, obtenus indépendamment, sont en très bon accord; nous adopterons comme résultat final leur moyenne que nous considérons comme juste à $\pm 0,08$ près environ. Notons que, n_3 pouvant être considéré comme nul, J_{BC} est égal à la constante de couplage J_{HH}^g .



Utilisation des $^3J_{FH}$

Pour déterminer J^m , nous partirons de la valeur précédente 18,7 Hz; une correction de 0,5 correspondant à $\Delta E = -0,15$ donne alors $J^m = 19,2$ Hz. La valeur calculée de J^t est 38,1 Hz, d'où $r = 3,9$, $p = 0,68$ et $q = 0,35$.

Le calcul de n_t donne:

$$\text{pour } J_{AX} = 21,6 \text{ Hz} \quad n_2 = 0,41$$

$$\text{pour } J_{BX} = 24,4 \text{ Hz} \quad n_1 = 0,51$$

d'où $n_3 \approx 0,08$.

Utilisation des $^3J_{HH}$

Nous utiliserons la même équation pour n_t que dans le fluoroalcool précédent, ce qui donne:

$$\text{pour } J_{AC} = 7,3 \text{ Hz} \quad n_1 = 0,58$$

$$\text{pour } J_{BC} = 1,6 \text{ Hz} \quad n_3 = -0,13$$

Le signe - provient de la valeur trop petite de J_{BC} , qui n'a été qu'estimée rappelons-le. Nous prendrons en définitive $n_3 = 0$, ce qui conduit à $n_2 = 0,42$.

Données	n_1	n_2	n_3
$^3J_{FH}$	0,51	0,41	(0,08)
$^3J_{HH}$	0,58	(0,42)	0,00
Moyenne	0,55	0,41	0,04 $\pm 0,08$

Tableau 24- Populations calculées pour $\text{CH}_3\text{-CHF-CH}_2\text{OH}$.

Les résultats donnés par $^3J_{FH}$ et $^3J_{HH}$ sont là aussi en bon accord. Nous estimons l'incertitude sur les valeurs moyennes à $\pm 0,08$.

Conclusion: dans les deux fluoroalcools, les conformères M_1 et M_2 existent pratiquement seuls, en raison certainement de la liaison hydrogène intramoléculaire qui les stabilise. Cette liaison hydrogène est plus forte dans M_1 que dans M_2 , la différence étant plus grande lorsque R est un phényle que lorsqu'il est un méthyle; ceci peut s'interpréter par la gêne stérique de R sur la liaison hydrogène, ou effet de "boutoir", qui existe dans M_2 et non dans M_1 , plus marqué pour le phényle que pour le méthyle.

-Fluoréthanol

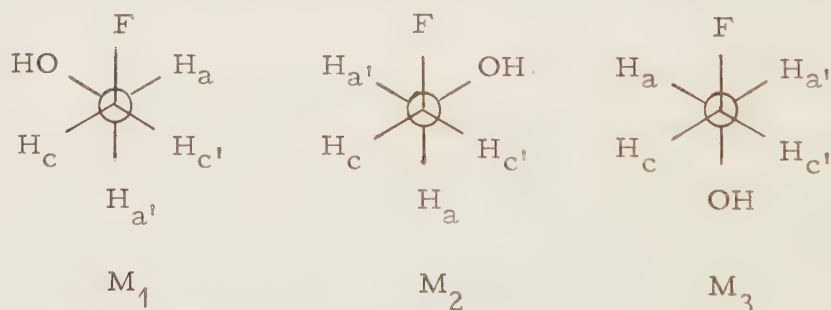


Figure 40- Rotamères de $\text{CH}_2\text{F-CH}_2\text{OH}$.

Les rotamères M_1 et M_2 (figure 40) sont ici symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan, d'où $n_1 = n_2$. Il en résulte que $J_{AX} = J_{A'X}$, $J_{AC} = J_{A'C'}$, $J_{AC'} = J_{A'C}$.

Utilisation des $^3J_{FH}$

Pour calculer J^m , nous partirons de la valeur 25,2 Hz mesurée dans CH_3-CH_2F (37) et nous effectuerons la correction déjà calculée -4,4 Hz, ce qui donne $J^m = 20,8$ Hz. La valeur calculée de J^t est 53,0 Hz, d'où $r = 11$, $p = 0,43$ et $q = 0,10$.

Le calcul de n_t donne:

$$\text{pour } J_{AX} = 29,3 \text{ Hz} \quad n_2 = 0,50$$

$$\text{pour } J_{BX} = 29,3 \text{ Hz} \quad n_1 = 0,50$$

d'où $n_3 = 0$

Utilisation des $^3J_{HH}$

Nous calculerons J^m à partir de la valeur 6,9 Hz mesurée dans CH_3-CH_2F (37) et nous effectuerons la correction déjà calculée -1,0 Hz, ce qui donne $J^m = 5,9$ Hz. Nous prendrons encore $r = 4$, ce qui donne $p = 0,67$ et $q = 0,33$.

Les deux valeurs mesurées de J sont égales à 4,2 Hz, ce qui donne une valeur $n_t = 0,15$. Chaque valeur de J est en fait la moyenne de deux constantes différentes, par exemple

$$J = 1/2 (J_{AC} + J_{AC'})$$

$$\text{d'où} \quad n_t = 1/2 (n_1 + n_3)$$

le système à résoudre est donc:

$$n_1 = n_2$$

$$n_1 + n_3 = 2 n_t$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1$$

La valeur 0,15 trouvée pour n_t ne permet pas cette résolution; celle ci n'est possible que si n_t est au moins égale à 0,25, ce qui donne alors la solution $n_1 = n_2 = 0,50$, $n_3 = 0$. Notons que l'écart entre 0,25 et 0,15 est dans la limite d'erreur possible.

Conclusion: Les seuls rotamères présents sont pratiquement M_1 et M_2 en proportions égales; ce résultat est tout à fait logique après ceux des deux fluoroalcools précédents. L'étude infrarouge de cet alcool avait conduit au même résultat (38). Notons que les constantes de couplage mesurées, aussi bien fluor-hydrogène qu'hydrogène-hydrogène, valent $1/2 (J^t + J^g)$.



Nous avons là aussi $n_1 = n_2$ par raison de symétrie, et les deux constantes de couplage J_{FH} sont égales.

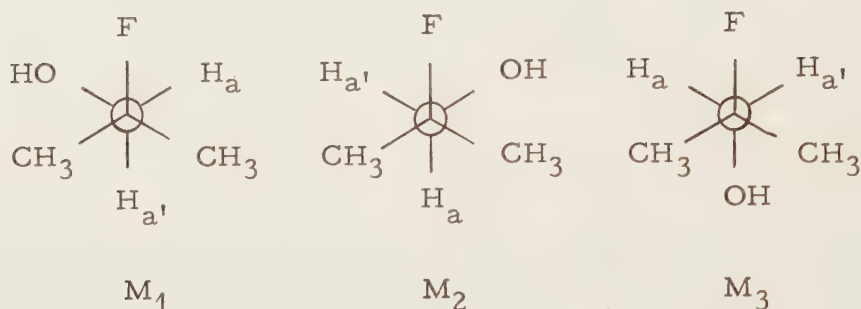


Figure 41- Rotamères de $(\text{CH}_3)_2\text{CF}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Le calcul donne $J^m = 16,2 \text{ Hz}$, $J^t = 34,6 \text{ Hz}$, $r = 4,9$, $p = 0,59$ et $q = 0,26$. De $J = 19,5 \text{ Hz}$, nous tirons alors $n_1 = n_2 = 0,45$ et $n_3 = 0,10$.

La liaison hydrogène est donc assez forte là aussi pour qu'il existe très peu de rotamère M_3 .

γ - Fluoroalcools secondaires

- Type $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHOH}-\text{R}$

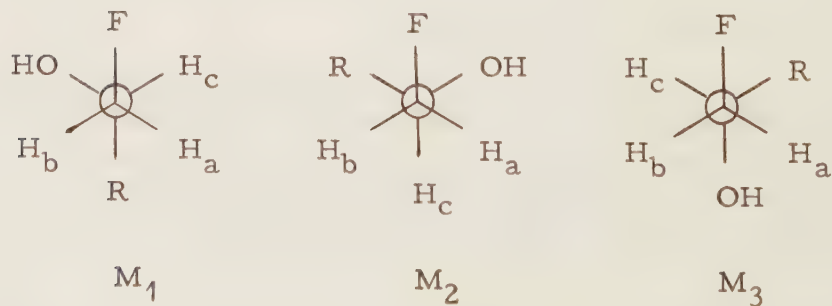
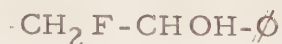


Figure 42 - Rotamères des fluoroalcools $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHOH}-\text{R}$

Les hydrogènes méthyléniques ne sont pas équivalents; il existe donc deux constantes $^3J_{HH}$ différentes permettant de calculer les populations des trois rotamères, et une constante $^3J_{FH}$ qui donne une de ces populations.



Les substituants étant les mêmes que dans $\phi\text{-CHF-CH}_2\text{OH}$, les constantes J^t et J^g sont théoriquement les mêmes et nous utiliserons les mêmes équations donnant n_t . Pour les $^3J_{HH}$, nous avons $J^m = 5,4 \text{ Hz}$, $J_{AC} = 2,6 \text{ Hz}$ et $J_{BC} = 9,0 \text{ Hz}$. Pour les $^3J_{FH}$, $J^m = 18,7 \text{ Hz}$ et $J_{CX} = 14,2 \text{ Hz}$. Les populations calculées sont portées dans le tableau 25

Données	n_1	n_2	n_3
$^3J_{FH}$		0,16	
$^3J_{HH}$	0,79	(0,21)	0,00
Moyenne	0,82	0,18	0,00 $\pm 0,10$

Tableau 25- Populations calculées pour $\text{CH}_2\text{F-CHOH-}\phi$.

Il n'est pas possible ici d'après les seules valeurs des constantes de couplage considérées de décider si le rotamère favorisé est M_1 ou M_3 autrement dit, on ne peut identifier H_a et H_b . Il est toutefois extrêmement probable d'après les résultats précédents que M_1 est favorisé, comme nous l'avons indiqué dans le tableau 25, en raison de la liaison hydrogène intramoléculaire. La considération des valeurs de $^2J_{FH}$ fournira également un argument pour cette attribution

Notons que J_{AC} donne directement J_{HH}^g .



Nous utiliserons les mêmes équations que pour $\text{CH}_3\text{-CHF-CH}_2\text{OH}$. Pour les $^3J_{HH}$ nous avons $J^m = 5,4 \text{ Hz}$, $J_{AC} = 2,9 \text{ Hz}$ et $J_{BC} = 7,4 \text{ Hz}$. Pour les $^3J_{FH}$, $J^m = 19,2 \text{ Hz}$ et $J_{CX} = 17,4 \text{ Hz}$.

Données	n_1	n_2	n_3
$^3J_{FH}$		0,27	
$^3J_{HH}$	0,59	(0,38)	0,03
Moyenne	0,69	0,31	0,00 $\pm 0,10$

Tableau 26- Populations calculées pour $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

Là aussi J_{AC} donne directement J_{HH}^g et la remarque faite précédemment sur l'identification de H_a et H_b est valable.

Conclusion: dans ces deux fluoroalcools n'existent que les rotamères M_1 et M_2 qui donnent lieu à la liaison hydrogène. La différence de population entre M_1 et M_2 peut s'expliquer comme précédemment par un effet de "boutoir" du substituant R sur la liaison hydrogène, plus marqué avec le phényle qu'avec le méthyle.

- Types $R_1-\text{CHF}-\text{CHOH}-R_2$ thréo et érythro

Dans ces composés, la constante de couplage $^3J_{FH}$ permet de calculer n_1 , et $^3J_{HH}$ donne n_3 ou n_2 selon le cas (figure 43); il est donc toujours possible de calculer les trois populations.

Utilisation des $^3J_{FH}$

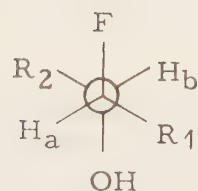
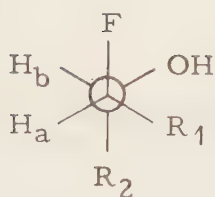
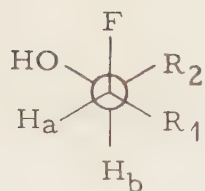
Pour $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $J^m = 16,2 \text{ Hz}$. Pour J^t nous prendrons la valeur mesurée 32,7 Hz (tableau 12); nous en déduisons $r = 4,1$, d'où $p = 0,66$ et $q = 0,32$.

Pour tous les autres composés, nous avons fait sur J^m la correction due à la petite variation de l'électronégativité sur R_1 et R_2 (tableau 27) tandis que nous avons gardé la même valeur de r , donc les mêmes valeurs de p et q .

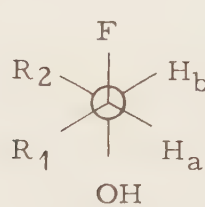
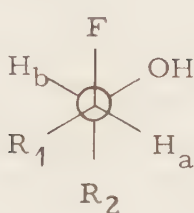
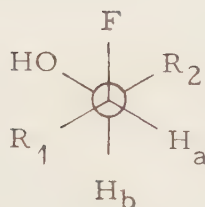
Utilisation des $^3J_{HH}$

Pour $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $J^m = 4,4 \text{ Hz}$. Nous avons pris pour J^t la valeur 8,6 Hz mesurée dans le fluorocyclohexanol, d'où $r = 3,7$, $p = 0,70$ et $q = 0,37$.

ERYTHRO



THREO



M₁

M₂

M₃

Fig. 43 - Rotamères des fluoroalcools $R_1\text{-CHF-CHOH-R}_2$.

				ERYTHRO					THREO				
R_1	R_2	Couplage	J^m	N°	J	n_1	n_2	n_3	N°	J	n_1	n_2	n_3
Me	Me	F H	16,2	6	15,0	0,29	(0,41)	0,30	7	15,5	0,31	(0,07)	0,62
		H H	4,4		4,2					6,2			
Me	∅	F H	15,7	8	12,0	0,19	(0,53)	0,28	9	12,5	0,20	(0,03)	0,77
		H H	4,3		4,0					6,5			
∅	Me	F H	15,7	12	15,5	0,33	(0,23)	0,44	13	14,4	0,27	(0,00)	0,73
		H H	4,3		5,0					7,0			
∅	∅	F H	15,2	14	12,8	0,24	(0,20)	0,56	15	13,1	0,23	(0,00)	0,77
		H H	4,2		5,6					7,2			

Tableau 27 - Populations des rotamères des fluoroalcools $R_1\text{-CHF-CHOH-R}_2$ calculées avec une incertitude $\pm 0,12$.

Les constantes de couplage sont données en hertz.

Pour les autres composés, nous avons fait également une petite correction sur la valeur de J^m et conservé celle de r . Les résultats sont consignés dans le tableau 27.

Pour les composés 13 et 15, le calcul donnait respectivement 1,06 et 1,08 pour $n_1 + n_2$ et des corrections proportionnelles à n_1 et n_2 ont été faites pour ramener la somme à 1,00. Les résultats du tableau 27 permettent d'énoncer les conclusions suivantes:

-dans les composés érythro, il n'existe pas de rotamère très favorisé ou très défavorisé. Ceci s'explique si, en plus de la liaison hydrogène et de son affaiblissement par R_1 et R_2 , nous tenons compte de la gêne stérique entre R_1 et R_2 qui défavorise les rotamères M_1 et M_2 . Dans 14, où R_1 et R_2 sont des phényles, le rotamère M_3 où ces groupements sont trans est même sensiblement favorisé.

-dans les composés thréo, le rotamère M_3 est très défavorisé et le M_2 très favorisé. Ceci s'explique par le fait que la liaison hydrogène dans le rotamère M_2 n'est pas du tout perturbée par les groupements R . L'action de la liaison hydrogène est alors plus efficace que la gêne stérique entre R_1 et R_2 qui tend à déstabiliser ce rotamère. Le rotamère M_3 ne permet pas la liaison hydrogène et, de plus, il est déstabilisé par la gêne stérique entre R_1 et R_2 .

Ces conclusions rejoignent celles tirées des études en infrarouge qui montrent que les composés thréo sont plus liés que les composés érythro (4).

- Type $(CH_3)_2 CF-CHOH-R$

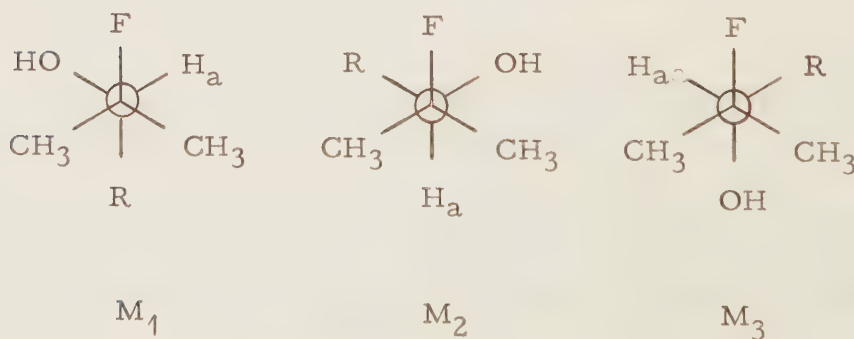


Figure 44- Rotamères des fluoroalcools $(CH_3)_2 CF-CHOH-R$

Il n'est possible d'estimer ici que n_2 , donné par $^3J_{FH}$.



Le calcul donne $J^m = 14,9 \text{ Hz}$, $J^t = 31,2 \text{ Hz}$, $r = 4,6$, $p = 0,61$ et $q = 0,27$.

De $J = 11,5 \text{ Hz}$, on tire $n_2 = 0,20$.



Nous corrigerons J^m pour obtenir $14,4 \text{ Hz}$ et nous conserverons la valeur de r , donc celle de p et q .

De $J = 11,5 \text{ Hz}$, nous tirons $n_2 = 0,22$.

Conclusion: la liaison hydrogène ne réussit pas à stabiliser M_2 ; elle doit donc être assez faible, ce qui s'explique par la gêne des groupements R gauches par rapport à OH. Cette liaison hydrogène ne peut être très forte non plus dans M_1 , d'autre part défavorisé stériquement. L'isomère prépondérant est donc ici vraisemblablement M_3 , à la stabilité duquel contribue la répulsion électrique entre F et OH.

B- Constantes de couplage géminé

a- Effet de l'orientation de l'hydroxyle

Sur la figure 45, où sont portées les diverses constantes de couplage $^2J_{FH}$ mesurées, il apparaît que les constantes relatives aux composés thréo sont systématiquement plus grandes que celles des isomères érythro correspondants. Cette différence peut être expliquée si l'on tient compte de l'orientation préférentielle de l'hydroxyle, qui conditionne fortement la valeur de $^2J_{FH}$ comme nous l'avons vu dans les molécules cycliques (figure 28). Nous pouvons prévoir, d'après ces résultats, que le rotamère ayant la plus grande valeur de $^2J_{FH}$ est M_1 pour l'isomère érythro, et M_2 pour le thréo. Le fait que la population n_2 du thréo soit toujours beaucoup plus grande que la population n_1 de l'érythro (tableau 27) permet donc d'expliquer la différence observée.

Il est possible de préciser quantitativement cette explication en estimant la valeur de $^2J_{FH}$ pour chaque rotamère. Pour les composés érythro, nous prendrons par analogie avec les molécules cycliques (figure 28) $51,5 \text{ Hz}$ pour M_1 et $45,5 \text{ Hz}$ pour M_2 ; il est alors possible de calculer la valeur correspondant à M_3 d'après la valeur mesurée et les populations calculées (tableau 27); nous trouvons ainsi des valeurs allant de $43,6$ à $48,2 \text{ Hz}$, qui sont bien inférieures à la valeur pour M_1 . Pour les composés thréo, nous pouvons prendre $50,0 \text{ Hz}$ pour M_2 et $46,5 \text{ Hz}$ pour M_3 , ce qui permet de calculer pour M_1 des valeurs allant de $41,3$ à $45,5 \text{ Hz}$.

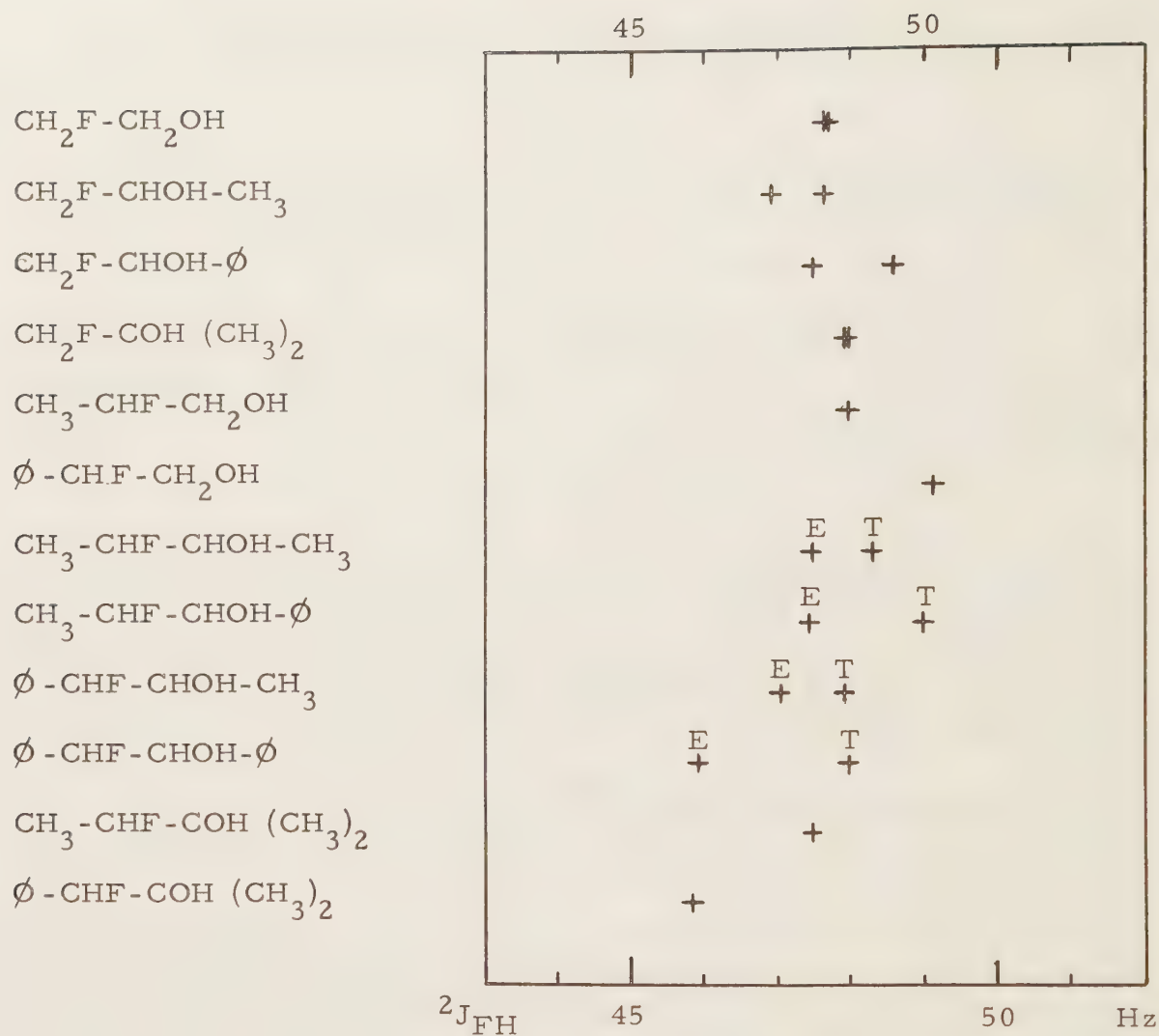


Figure 45 - Les constantes de couplage géminé dans les fluoroalcools aliphatiques. E : érythro, T : thréo.

L'effet de l'orientation de l'hydroxyle permet aussi d'expliquer que $^2J_{BX}$ soit plus grand que $^2J_{AX}$ dans $CH_aH_bF_x-CHOH-\emptyset$, dont le rotamère favorisé est M_1 (figure 42). Pour $CH_aH_bF_x-CHOH-CH_3$ cependant, $^2J_{AX}$ est plus grand que $^2J_{BX}$; ceci met en fait en doute l'attribution, assez délicate, qui a été faite pour $^3J_{AB}$ et $^3J_{BC}$.

Cet effet permet enfin d'interpréter la différence des constantes des deux fluoroalcools $R-CHF-COH(CH_3)_2$ dont les populations n'ont pu être calculées. Le rotamère ayant la plus grande constante $^2J_{FH}$ est ici M_1 (figure 46). La gêne stérique entre R et les méthyles, plus grande lorsque R est un phényle (composé 16) que lorsque R est un méthyle (composé 10), explique que n_1 et la valeur mesurée de $^2J_{FH}$ soient plus petits dans le premier cas.

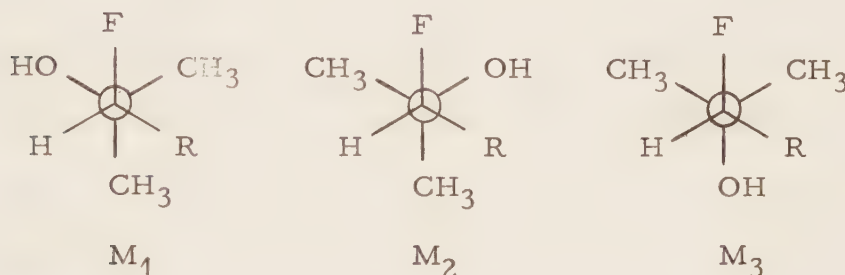


Figure 46 - Rotamères des fluoroalcools $R-CHF-COH(CH_3)_2$.

b- Effet de l'électronégativité des substituants du carbone fluoré

Les données rassemblées dans le tableau 28 montrent que, dans $R_1-CHF-R_2$, $^2J_{FH}$ augmente lorsque l'électronégativité de R_1 et R_2 augmente. Cet effet explique que, dans les fluoropyranosides, dont le cycle comporte un oxygène, les valeurs de $^2J_{FH}$ soient sensiblement plus grandes que dans les composés cyclohexaniques (cf. p. 71).

c- Effet de l'angle F-C-H

Les valeurs relativement élevées mesurées dans les fluoroindanols (tableau 16), où l'angle F-C-H est plus élevé que dans les composés cyclohexaniques, montrent que $^2J_{FH}$ augmente lorsque l'angle F-C-H augmente. Cette variation est à rapprocher de celle des $^2J_{HH}$ qui augmentent algébriquement lorsque l'angle H-C-H croît (26 p. 56).

Composés	$E_1 + E_2$	$^2J_{FH}$ Hz	Ref.
CH_3F	4,4	46,4	39
CH_2F-CH_3	4,8	46,7	37
$\phi-CHF-CH_3$	4,95	47,5	a
$CHFC1-CHCl_2$	5,85	49,1	23
CH_2F_2	6,1	50,2	39
CHF_2-CH_2OH	6,5	56,1	40
CHF_2-CHCl_2	6,5	55,0	23
CHF_3	7,8	79,7	22

Tableau 28- Valeurs de $^2J_{FH}$ dans divers composés.

a: notre mesure.

C- Constantes de couplage lointain $^4J_{FH}$

Nous avons pu mesurer ces constantes entre le fluor et les hydrogènes des méthyles dans tous les composés ayant la structure convenable; les valeurs trouvées sont comprises entre 0,7 et 2,0 Hz (tableau 2).

Le fait que la constante soit plus grande dans les isomères érythro 6 et 12 que dans les thréo 7 et 13, et les valeurs des populations calculées pour ces composés (tableau 27) montrent que le couplage est plus grand lorsque le méthyle est gauche par rapport au fluor que lorsqu'il est trans.

La valeur de $^4J_{FH}$ semble d'autre part très sensible à la nature des substituants du carbone fluoré. Lorsque le fluor est sur un carbone primaire, la constante est de l'ordre de 1,8 Hz; elle s'abaisse à 1,3 Hz en moyenne si le fluor est sur un carbone secondaire, et à 0,85 Hz s'il est sur un carbone tertiaire. Ceci pourrait expliquer que dans les stéroïdes fluorés en 12α et 17α le couplage $^4J_{FH}$ avec le méthyle 18 est observable, tandis que dans les stéroïdes fluorés en 5α et 9α le couplage avec le méthyle 19 ne l'est pas (26, p. 127).

CHAPITRE IV

RELATIONS ENTRE LE DEPLACEMENT CHIMIQUE DU FLUOR ET LA STRUCTURE

Les valeurs du déplacement chimique du fluor que l'on peut trouver dans la littérature couvrent un domaine très étendu, allant de -414 p.p.m. environ pour F_2 à + 272 p.p.m. pour CFH_3 . Celles que nous avons mesurées dans nos composés vont de 145 à 205 p.p.m., ce qui correspond à un intervalle important par comparaison aux variations du déplacement chimique des hydrogènes, mais ne représente que le dixième du domaine total précédemment cité.

1-RESULTATS EXPERIMENTAUX

A- Composés cycliques

a- Effet des conditions physicochimiques

α - Effet de la concentration

Nous avons mesuré pour de nombreux composés la valeur du déplacement chimique à plusieurs concentrations afin de déterminer par extrapolation la valeur à concentration nulle.

Pour les stéroïdes, en solution dans CCl_4 , nous avons observé dans le cas des acétates une variation pratiquement nulle du déplacement chimique δ_F . Celui-ci augmente légèrement avec la dilution dans le cas des alcools; l'écart entre la valeur extrapolée à dilution infinie et celle mesurée pour une fraction molaire de l'ordre de 0,10 est au maximum de 0,3 p.p.m. et peut être négligée dans les comparaisons que nous ferons.

Pour les autres composés cycliques dont les molécules sont plus petites, nous avons constaté que la variation de ϕ^* avec la concentration dans CCl_3F pouvait être importante.

Le déplacement chimique augmente toujours lorsque la fraction molaire f diminue, et la courbe représentative n'est pas rectiligne, mais présente une concavité tournée vers les déplacements chimiques crois-

sants. Nous donnons dans le tableau 29 les valeurs mesurées pour la valeur absolue de la pente $\left| d\phi^*/df \right|_0$ à fraction molaire nulle.

	$\left d\phi^*/df \right _0$ ppm	$d\phi^*/dt$ ppm/°
Fluorocyclohexanol	11	0,022
Fluoro-2 tétralol-3	76	0,013
Fluoro-1 tétralol-2	50	0,013
Fluoro-1 indanol-2 trans	12	- 0,004
Fluoro-1 indanol-2 cis	27	- 0,035

Tableau 29- Paramètres relatifs à la variation de ϕ^* avec la fraction molaire et la température.

La diversité des valeurs de $\left| d\phi^*/df \right|_0$ et l'allure non linéaire des courbes laisse supposer qu'il existe des associations entre les molécules des fluoroalcools.

β - Effet de la température

Cet effet est assez faible et varie d'un composé à l'autre, comme le montre le tableau 29 où sont portées les valeurs de $d\phi^*/dt$ pour une fraction molaire de l'ordre de 0,10.

b- Effet du degré de substitution du carbone fluoré

Le déplacement chimique du fluor fixé sur un carbone tertiaire est compris, dans nos composés, entre 158,9 et 163,1 p.p.m.. Lorsque le fluor est fixé sur un carbone secondaire son déplacement chimique est compris entre 178,0 et 204,5 p.p.m. Le degré de substitution est donc le facteur le plus important pour la détermination de δ_F , mais d'autres facteurs doivent être envisagés pour expliquer la dispersion des résultats (figure 48).

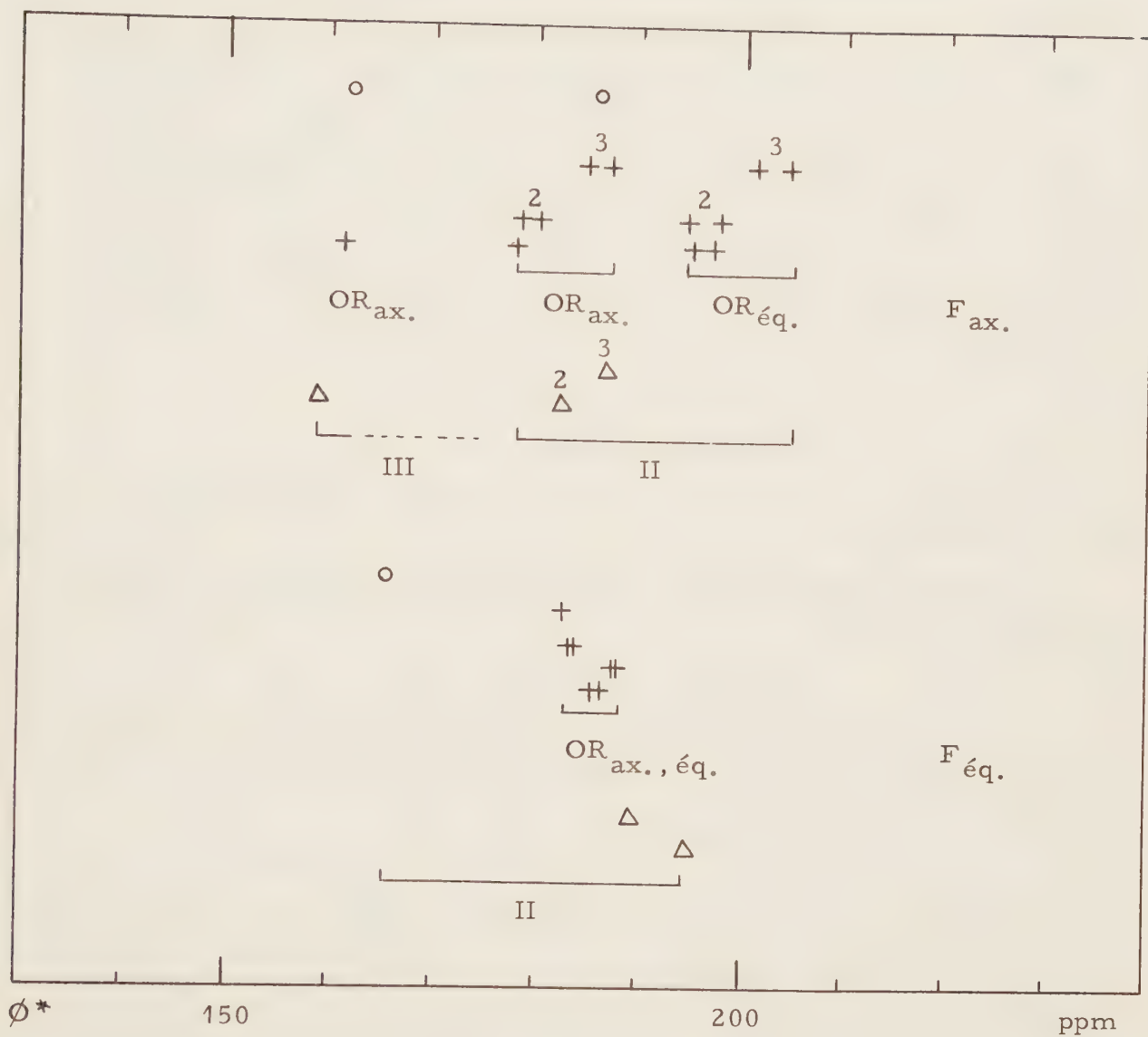


Figure 48 - Déplacement chimique du fluor dans les composés cyclohexaniques chaise.

○ : les substituants en α sont des hydrogènes
 + : un substituant en α est OR = OH ou OAc
 Δ : il existe en α un carbonyle
 II, III : degré de substitution du carbone fluoré
 ax. : axial ; éq. : équatorial
 les chiffres indiquent le n° du carbone fluoré.

c- Effet de la stéréochimie des substituants (54)

Nous nous proposons d'examiner ici comment varie le déplacement chimique d'un fluor fixé sur un carbone, dont le degré de substitution est déterminé, en fonction de la nature et de l'orientation des substituants fixés sur les carbones voisins. Nous avons regroupé pour cela dans le tableau 30 et la figure 48 les déplacements chimiques du fluor dans les composés cyclohexaniques chaise en les comparant au fluorure de cyclohexyle (16). Rappelons que les déplacements chimiques de ce dernier ont été mesurés vers -88° pour une solution dans CCl_3F à 25% en volume: ils peuvent donc différer légèrement des valeurs à température ordinaire et à dilution infinie dont nous avons besoin ici.

1- Effet d'un substituant en α

α - Groupements OH ou OAc

Du tableau 30, où les groupements OH et OAc sont désignés par OR, il ressort que:

- lorsque l'angle dièdre FCC, CCOR vaut environ 180° , la substitution de H par OR n'entraîne pas de changement sensible dans le déplacement chimique:

comparer 104 A et 37a, 37b

- lorsque l'angle dièdre FCC, CCOR vaut environ 60° , la substitution de H par OR entraîne une augmentation du déplacement chimique de 15,3 à 22,3 p.p.m.:

comparer 104 A et 34a, 34b

104 E et 21a, 21b, ..., 23b

Ceci confirme complètement la suggestion faite par L. HALL et J. MANVILLE (20) selon laquelle le déplacement chimique du fluor dans les fluoropyranosides dépendrait surtout de la conformation du système F-C₁-C₂-OR. Lorsque ces composés à fluor axial (ex.: 102 p.71) ne diffèrent que par la configuration en C₂, le passage d'un groupe OAc ou OBz de la conformation trans à la conformation gauche déplace le signal du fluor de 10,1 à 11,0 p.p.m. vers les champs élevés, au lieu de 14,6 p.p.m. (37b et 34b), 14,3 p.p.m. (38b et 35b), où 17,0 p.p.m. (39b et 36b) dans les acétates stéroïdes. Ces valeurs sont bien du même ordre de grandeur.

Dans le cas des alcools stéroïdes correspondants, la variation du déplacement chimique du fluor axial est de 19,7 p.p.m. (37a et 34a), ou de 19,0 p.p.m. (38a et 35a). Cette différence entre alcools et acétates peut provenir en particulier de la liaison hydrogène OH...F. Cette influence de la conformation respective du fluor et d'un hydroxyle se retrouve dans les fluoro-1 indanols-2 et dans les fluorocyclopentanol:

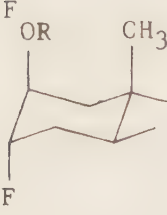
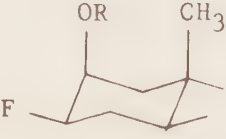
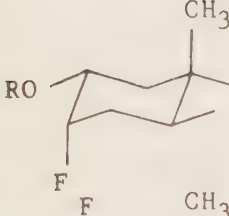
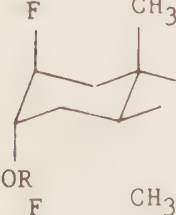
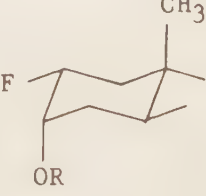
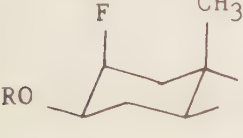
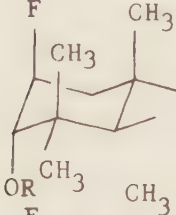
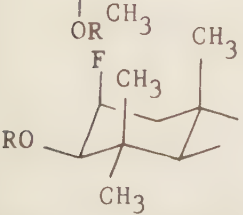
	R	δ_F	Δ_F		R	δ_F	Δ_F
	104 A	186,0	0,0		104 E	165,5	0,0
	37 a H	184,8	-1,2		21 a H	183,5	18,0
	37 b Ac	186,7	0,7		21 b Ac	183,4	17,9
					40 H	182,5	17,0
	34 a H	204,5	18,5				
	34 b Ac	201,3	15,3				
	38 a H	178,5	-7,5		22 a H	187,6	22,1
	38 b Ac	180,0	-6,0		22 b Ac	187,8	22,3
	35 a H	197,5	9,5		23 a H	186,2	20,7
	35 b Ac	194,3	8,3		23 b Ac	185,4	19,9
	39 b Ac	178,0	-8,0				
	36 a H	196,9	10,9				
	36 b Ac	195,0	9,0				

Tableau 30 - Déplacement chimique du fluor dans les dérivés du fluorocyclohexane et du fluorocholestane, en ppm.
Solvant : CCl_4 .

là aussi, le composé où l'angle dièdre F-C-C-OH est petit possède un déplacement chimique supérieur à celui du diastéreoisomère où cet angle dièdre est élevé.

Le fluoro-2 tétralol-3 42 donne un déplacement chimique de 188,3 p.p.m., comparable à celui dans le fluorocyclohexanol, et très largement supérieur à celui dans le fluorure de cyclohexyle; ceci constitue un argument supplémentaire pour la structure que nous avons proposée.

Lorsque le fluor est fixé sur un carbone tertiaire, la substitution d'un hydrogène trans par un hydroxyle ne provoque également qu'une très faible variation du déplacement chimique:

comparer 27 et 30b

β - Effet d'un groupement C=O

L'effet de la substitution d'un groupement CH₂ par un carbonyle (tableau 31) présente des analogies avec la substitution précédente de OH par OR:

- lorsque l'angle dièdre FCC-CCO vaut environ 120°, la substitution de CH₂ par C=O n'entraîne qu'un petit changement du déplacement chimique:

comparer 104 A et 32, 33
30b et 29

- lorsque l'angle dièdre FCC-CCO vaut environ 0°, la substitution de CH₂ par CO entraîne une variation du déplacement chimique de 24,2 à 29,0 p.p.m.:

comparer 104 E et 24, 25

Là aussi l'effet est plus marqué lorsque l'angle dièdre est plus petit.

γ - Effet d'un méthylène

Partant de l'observation précédente qu'un substituant trans n'a pratiquement pas d'effet sur δ_F , nous pouvons avancer une interprétation de la différence entre fluor axial et équatorial dans le fluorocyclohexane (figure 47)

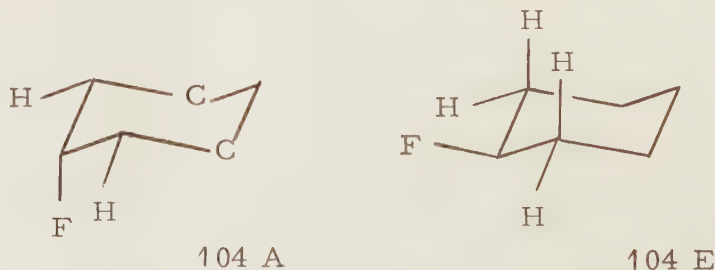


Figure 47- Conformères du fluorocyclohexane.

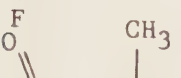
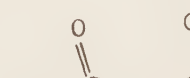
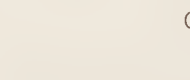
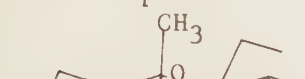
		δ_F	Δ_F			δ_F	Δ'_F
		a				a	
	104 A	186,0	0,0		104 E	165,5	0,0
	32	186,1	0,1		24	189,7	24,2
	33	182,1	-3,9		25	194,5	29,0
	30 b	b	0,0				
	29	158,9	-4,2				

Tableau 31 - Déplacement chimique du fluor dans les fluorocétones, en ppm.

a : solvant CCl_4 ; b : solvant CCl_3F .

Lorsque le fluor est axial, il existe en α deux méthylènes et deux hydrogènes gauches, tandis que lorsqu'il est équatorial il n'existe que des hydrogènes gauches. Ceci suggère qu'un méthylène gauche augmente lui aussi δ_F . Si les effets des deux méthylènes sont simplement additifs, l'effet d'un méthylène est de l'ordre de 10 p.p.m.

2- Effet d'un méthyle diaxial en β

Il ressort du tableau 30 que le déplacement chimique du fluor axial croît de 6,3 à 7,0 p.p.m. lorsque ce fluor passe de C_3 en C_2 . Il suffit pour cela de comparer 38a et 37a, 38b et 37b, 35a et 34a, 35b et 34b. Si nous admettons, ce qui semble raisonnable, que le méthyle 19 n'a aucun effet lorsque le fluor est axial en C_3 , cette variation peut être attribuée à l'interaction diaxiale qui existe entre le méthyle 19 et le fluor axial en C_2 .

La comparaison de 39b à 38b, de 36a à 35a et de 36b à 35b montre alors que l'effet de deux méthyles diaxiaux en β est pratiquement le même que celui d'un seul. Ceci peut s'expliquer en admettant que la gêne stérique entre les méthyles axiaux déforme légèrement le cycle A en sorte que l'effet d'un méthyle sur le déplacement chimique du fluor est plus faible que lorsque ce méthyle est seul.

B- Composés acycliques

a- Effet des conditions physicochimiques

Pour les fluoroalcools en solution dans CCl_3F , ϕ^* augmente en général légèrement lorsque la concentration diminue. Une différence remarquable se présente entre isomères thréo et érythro: pour tous les composés thréo, ϕ^* augmente lorsque la concentration diminue, alors que l'inverse se présente pour les isomères érythro. Nous avons noté également que pour $CH_2F-CHF-\phi$, ϕ^* diminue très légèrement lorsque la concentration diminue, alors que pour $\phi-CHF-CH_2$ il augmente très rapidement.

L'effet de la température a été trouvé faible et peut être là aussi négligé.

b- Effet du degré de substitution du carbone fluoré

Cet effet ressort particulièrement bien sur la figure 49 où nous avons porté le déplacement chimique des fluoroalcools et des carbures fluorés. Le degré de substitution du carbone fluoré apparaît comme le facteur principal déterminant ϕ^* , ce qui justifie l'ordre dans lequel nous avons classé les fluoroalcools dans le tableau 1.

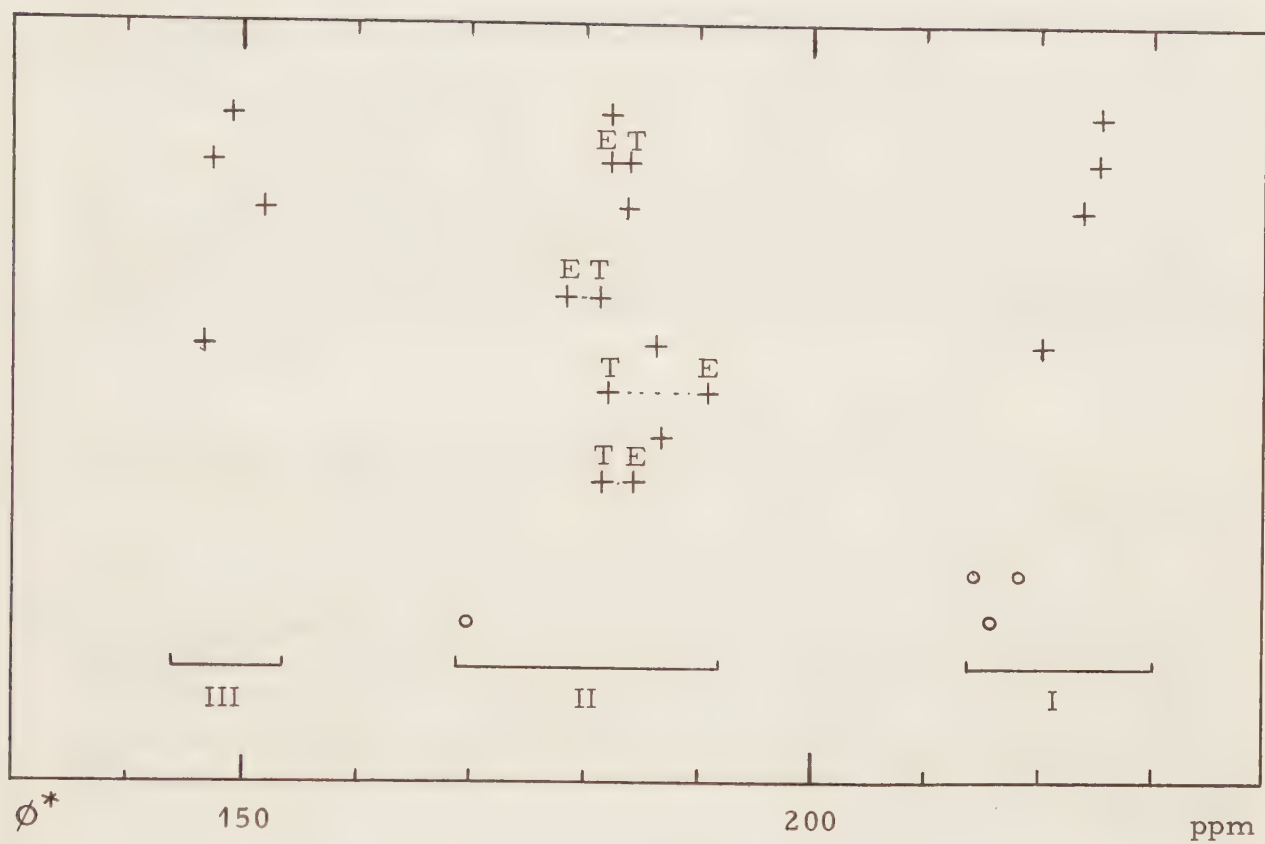


Figure 49 - Déplacement chimique du fluor dans les composés acycliques.
 + : fluoroalcools
 o : fluorocarbures
 I, II, III : degré de substitution du carbone fluoré.

c- Effet d'un substituant en α

Nous comparerons les composés dont le fluor est sur un carbone primaire à $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$, pour lequel ϕ^* vaut environ 214,6 p.p.m. (41). Les composés dont le fluor est sur un carbone secondaire devraient être comparés à $\text{CH}_3\text{-CHF-CH}_3$, qui n'a pas encore été étudié; nous prendrons donc $\phi\text{-CHF-CH}_3$ pour lequel nous avons mesuré $\phi=170,0\text{p.p.m.}$ Pour les composés dont le fluor est sur un carbone tertiaire, nous ne connaissons ϕ ni pour $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$, ni pour un carbure voisin.

Nous chercherons à interpréter les valeurs mesurées d'après les effets que nous avons mis en évidence pour les molécules cycliques de conformation fixe. L'effet d'un substituant ne sera pas le même pour chaque rotamère et il y aura lieu de tenir compte également des populations de ces rotamères

1- Effet d'un hydroxyle

La variation de ϕ^* en passant de $\text{CH}_2\text{F-CH}_3$ à $\text{CH}_2\text{F-CH}_2\text{OH}$ est de 11,6 p.p.m.. Lorsqu'on passe de $\phi\text{-CHF-CH}_3$ à $\phi\text{-CHF-CH}_2\text{OH}$ elle est de 16,5 p.p.m.

Nous avons vu que dans ces fluoroalcools l'hydroxyle est pratiquement toujours gauche par rapport au fluor, ce qui permet de prévoir une augmentation de l'ordre de 19 p.p.m., en bon accord avec la seconde valeur donnée plus haut, et en accord qualitatif avec la première. Notons que la valeur de ϕ^* pour $\text{CH}_2\text{F-CH}_3$ n'est pas très précise, ayant été obtenue à l'aide de deux changements d'échelle dont l'un n'est qu'approximatif (31, p. 886).

2- Effet d'un méthylène

Pour $\text{nC}_6\text{H}_{13}\text{F}$ nous avons $\phi = 219,0$ p.p.m. (2), supérieur de 44 p.p.m. à la valeur du déplacement pour $\text{CH}_2\text{F-CH}_3$. Dans l'hypothèse très vraisemblable de libre rotation, la contribution d'un méthylène gauche au déplacement chimique du fluor serait de 6,6 p.p.m., ce qui est de l'ordre de grandeur des 10 p.p.m. déduits de la différence entre fluor axial et équatorial.

3- Application aux fluoroalcools

Nous sommes maintenant en mesure de comprendre pourquoi le déplacement chimique des fluoroalcools est relativement constant pour un degré de substitution du carbone fluoré donné. Pour un fluoroalcool primaire, l'hydroxyle est entièrement gauche par rapport au fluor, augmentant le déplacement chimique de celui-ci par rapport à l'hydrocarbure fluoré de 12 à 17 p.p.m.. Lorsqu'on substitue le carbone hydroxylé par un méthyle ou un phényle, la population du rotamère dans le-

quel l'hydroxyle est trans par rapport au fluor devient effective, mais la diminution du déplacement chimique qui en résulte est compensée en partie par la contribution, de l'ordre de 6 à 10 p.p.m., du substituant qui est alors gauche par rapport au fluor. Enfin le rotamère dans lequel l'hydroxyle et le substituant seraient gauches tous les deux, et où leurs contributions pourraient s'ajouter, n'est jamais très favorisé, car la liaison hydrogène intramoléculaire est alors affaiblie par le substituant.

La valeur relativement constante des déplacements chimiques dans les composés thréo s'explique essentiellement par la constance des populations des rotamères, le rotamère très favorisé M_2 (figure 43) n'étant d'ailleurs pas celui pour lequel le déplacement chimique est le plus grand. Les déplacements chimiques dans les composés érythro présentent une dispersion plus grande qui reflète des variations de populations plus importantes.

2- DONNEES THEORIQUES

A- Effet du degré de substitution du carbone fluoré

Nous avons vu que le degré de substitution du carbone fluoré était le facteur le plus important pour la valeur du déplacement chimique. Ce dernier est toujours plus grand pour un fluor fixé sur un carbone primaire que pour un fluor sur un carbone secondaire, et plus grand pour ce dernier que pour un fluor fixé sur un carbone tertiaire. Pour une série régulière de composés comme les fluoroalcools acycliques, la variation avec le degré de substitution est très régulière.

Dans une des premières études théoriques sur le déplacement chimique du fluor, A. SAIKA et C. SLICHTER (42) ont proposé de décomposer l'expression donnée par N. RAMSEY (43) en trois termes:

- le terme diamagnétique pour l'atome étudié, donné par l'expression classique de LAMB. Les variations de ce terme ne constituent que environ 1% des variations observées du déplacement chimique du fluor et peuvent être négligées.

- le terme paramagnétique pour l'atome étudié, contribution apportée par le mouvement orbital des électrons de valence. Ce terme, nul pour l'hydrogène où les électrons de valence sont s, est très important pour le fluor où ces électrons sont p.

- la contribution des autres atomes, faible devant la précédente.

Le terme le plus important pour le fluor est donc le deuxième, lequel peut être relié aux propriétés de la liaison C-F. En utilisant la méthode de la liaison de valence et la théorie des perturbations A. SAIKA

et C. SLICHTER ont alors montré que le déplacement chimique du fluor dans une liaison simple non hybridée augmente lorsque le caractère ionique de la liaison C-F croît.

M. KARPLUS et T. DAS (44), en employant la méthode des orbitales moléculaires et la théorie des perturbations, ont relié le terme paramagnétique au caractère ionique de la liaison, à l'hybridation, et au caractère de double liaison.

Nous avons cherché à interpréter les variations du déplacement chimique avec le degré de substitution du carbone fluoré essentiellement par les variations du caractère ionique de la liaison C-F. La substitution, sur le carbone fluoré, d'un hydrogène par un radical hydrocarboné provoque un apport d'électrons vers ce carbone et rend la liaison C-F plus covalente, ce qui fait diminuer le déplacement chimique du fluor.

Nous avons précisé cette corrélation en considérant (45) la charge nette ϵ du carbone fluoré, calculée par R. RAMANADIN (4) par une méthode semi empirique (46) (47). Les charges atomiques calculées par cette méthode permettent d'interpréter convenablement les moments dipolaires des molécules pour trois valeurs du moment de la liaison C-H : -0,3D, 0, +0,3D ; + correspond à C^+H^- . La charge ϵ du carbone fluoré a été calculée pour les fluor alcools méthylés dans les trois hypothèses (tableau 32) et nous avons tracé les courbes correspondantes de ϕ^* en fonction de ϵ (figure 48). Nous avons ajouté à nos mesures la valeur $\phi^* = 271,9 \pm 1,7$ p.p.m. pour CH_3F (39) qui correspond au degré de substitution zéro. Le meilleur accord entre nos mesures et cette dernière valeur est obtenu dans le cas +0,3D. La variation de ϕ^* avec ϵ est d'autre part en accord avec la théorie de A. SAIKA et C. SLICHTER car, la charge du fluor variant relativement peu, le caractère ionique de la liaison C-F augmente lorsque ϵ augmente. La bonne corrélation obtenue suggère d'autre part que l'hypothèse +0,3D est la plus satisfaisante pour la méthode de calcul des charges. Notons que cette méthode ne s'applique pas lorsque les substituants sont des phényles.

Nous signalerons que J. JULLIEN et H. STAHL-LARIVIERE ont récemment proposé (48) de prendre en considération également, les charges nettes portées par les atomes voisins du carbone fluoré. Une corrélation assez satisfaisante entre δ_F empiriquement calculé et δ_F observé semble ainsi être obtenue pour une gamme étendue de composés.

B- Effet de la stéréochimie des substituants voisins

La variation de δ_F lorsqu'un substituant S en α du fluor change de position peut être due à plusieurs phénomènes :

- variation de l'interaction magnétique entre les électrons du substituant S et le noyau du fluor, résultant de l'anisotropie magnétique de S. Cet effet est à priori le même qu'il s'applique à un hydrogène ou à un

	-0.3 D	0	+0.3 D
CH ₃ F	-0.19	0.88	1.94
CH ₂ F—CH ₂ OH	0.029	0.91	1.78
CH ₂ F—CHOH(CH ₃)	0.05	0.89	1.74
CH ₂ F—COH(CH ₃) ₂	0.06	0.88	1.70
CHF(CH ₃)—CH ₂ OH	0.08	0.82	1.55
CHF(CH ₃)—CHOH(CH ₃)	0.10	0.81	1.51
CHF(CH ₃)—COH(CH ₃) ₂	0.11	0.80	1.47
CF(CH ₃) ₂ —CH ₂ OH	0.13	0.75	1.36
CF(CH ₃) ₂ —CHOH(CH ₃)	0.14	0.74	1.32
CF(CH ₃) ₂ —COH(CH ₃) ₂	0.15	0.73	1.29

Tableau 32 - Charge ϵ du carbone fluoré, en 10^{-10} ues cgs .

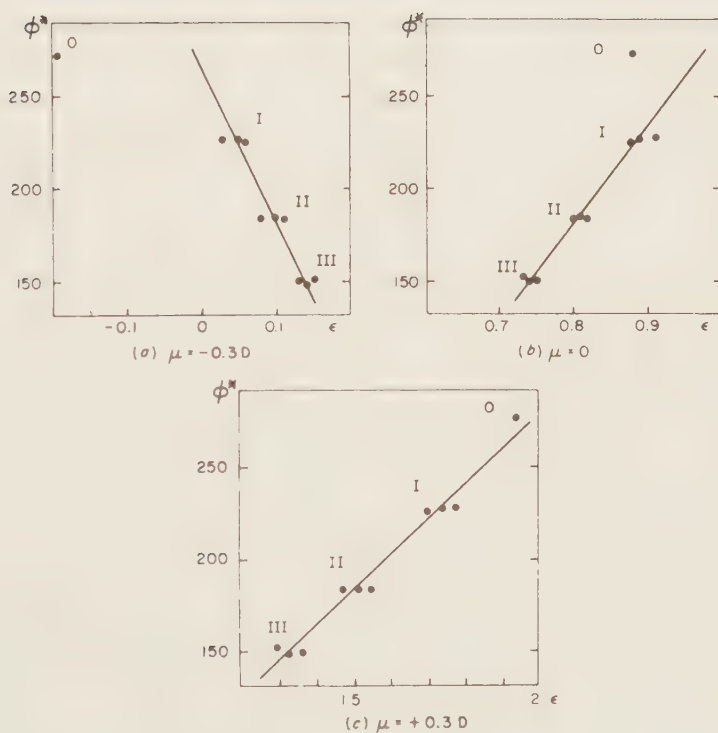


Fig. 48 - Déplacement du fluor en fonction de la charge ϵ du carbone fluoré: ϕ^* en ppm; ϵ en 10^{-10} ues cgs; 0, I, II, III: degré de substitution du carbone fluoré; μ : valeur du moment de la liaison C-H.

fluor; ceci nous permet de l'évaluer au maximum à 1 ou 2 p.p.m., valeurs bien inférieures à celles que nous cherchons à expliquer et qui sont de l'ordre de 10 à 20 p.p.m. Nous pensons donc que cet effet joue ici un rôle négligeable, contrairement à ce qui a été proposé par J. JULLIEN et H. STAHL-LARIVIERE (49)

-action du champ électrique intramoléculaire sur les orbitales électroniques du fluor. L'effet du champ électrique intramoléculaire a d'abord été envisagée pour les déplacements chimiques des hydrogènes (50) et il intervient pour une part importante dans les effets à longue distance observés dans des grosses molécules comme les stéroïdes (49). Dans le cas du fluor J. EMSLEY a ainsi interprété de façon assez satisfaisante les variations de déplacements chimiques dans le perfluorocyclohexane lorsqu'on remplace un fluor par un chlore ou un brome. L'action du champ électrique se traduit par l'équation

$$\Delta \delta_F = -A \Delta E_z - B (\Delta E^2 + \Delta \langle E^2 \rangle) \quad [6]$$

où E est le champ électrique provenant des charges électriques de la molécule sur l'atome de fluor, E_z est la composante selon la liaison C-F, et $\langle E^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré du champ électrique variable créé par les dipôles fluctuants dans les groupes électroniques voisins. Ce dernier champ électrique variable est le responsable des forces de VAN DER WAALS entre l'atome et le groupe électronique considérés. La constante A est de l'ordre de -10.10^{-12} et B de 15 à 45.10^{-18} quand les champs électriques sont calculés en u.e.s. C.G.S..

L'équation [6] ne peut pas rendre compte de l'augmentation de δ_F que nous avons observée lorsqu'un hydroxyle passe de la position trans à la position gauche. Le terme quadratique donnerait au contraire une diminution de δ_F , tandis que le terme linéaire ne peut donner qu'une contribution beaucoup trop faible, inférieure à 1 p.p.m..

-modification de la liaison C-F. Nous concluerons cette discussion en disant que le phénomène déterminant est très probablement la modification des caractéristiques de la liaison C-F se répercutant sur le terme paramagnétique de δ_F . Une telle modification est concevable si on se rappelle l'effet de l'orientation d'un hydroxyle sur $^2J_{FH}$.

Signalons enfin que le terme $-B \Delta \langle E^2 \rangle$ de l'équation [6] traduit bien l'effet de l'interaction diaxiale entre le méthyle 19 et le fluor lorsque celui-ci est en 2 β .

CONCLUSION

La mesure des paramètres de Résonance Magnétique Nucléaire du fluor dans des séries régulières de molécules monofluorées a montré que ceux-ci pouvaient être d'une très grande utilité pour la détermination des structures moléculaires.

Les constantes de couplage fluor-hydrogène sont environ trois fois plus grandes que les constantes de couplage hydrogène-hydrogène et peuvent souvent permettre des déductions plus précises. Ainsi, la variation des constantes vicinales avec l'angle dièdre semble bien être analogue à la relation de KARPLUS pour les constantes de couplage hydrogène-hydrogène, mais la constante trans peut aller jusqu'à 50 Hz tandis que la valeur minimum, pour un angle dièdre de l'ordre de 90° , peut s'abaisser jusqu'à 6 Hz. Les constantes vicinales trans sont reliées assez précisément de façon linéaire à la somme des électronégativités des substituants. Les constantes géminées sont de l'ordre de 45 Hz lorsqu'un hydroxyle voisin est axial, et de l'ordre de 50 Hz lorsqu'il est équatorial.

Le déplacement chimique du fluor, dont les variations peuvent être de dix à cinquante fois supérieures à celles du déplacement chimique de l'hydrogène, dépend essentiellement du degré de substitution du carbone fluoré. Il est très sensible également à la stéréochimie des groupements voisins; en particulier, le changement d'orientation d'un groupement hydroxyle provoque une variation de l'ordre de 19 p.p.m..

Pour les molécules acycliques, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser la valeur d'une constante de couplage vicinal fluor-hydrogène ou hydrogène-hydrogène pour déterminer en première approximation la population d'un rotamère. La méthode utilise essentiellement une valeur moyenne de la constante de couplage, calculée à partir des électronégativités des substituants, et les données que peut apporter l'étude des molécules cycliques. L'application de cette méthode aux fluoroalcools nous a permis de montrer la prépondérance des rotamères favorisés par la liaison hydrogène intramoléculaire entre le fluor et l'hydroxyle.

Les constantes de couplage à travers quatre liaisons, de l'ordre de 1 à 2 Hz, sont aisément mesurables dans les molécules acycliques. Elles sont plus grandes lorsque le méthyle auquel appartiennent les hydrogènes est gauche par rapport au fluor que lorsqu'il est trans. Nous avons pu déterminer pour un cas que le signe était positif.

Nous croyons utile de signaler qu'il n'est pas possible de se limiter à l'examen du spectre du fluor pour mesurer les constantes de couplage fluor-hydrogène. En particulier, lorsque le fluor est couplé à des hydrogènes méthyléniques dans une molécule cyclique, ou à des hydrogènes méthyléniques non équivalents dans une molécule acyclique, les séparations que l'on peut mesurer sur le spectre du fluor ne sont jamais égales aux constantes de couplage cherchées. Les principes de l'analyse sous-spectrale sont ici très commodes, même dans les cas les plus complexes: ils peuvent donner dans ces derniers cas des valeurs approchées des paramètres qui permettent ensuite d'utiliser le calcul électronique pour la résolution précise.

Nous nous permettrons enfin d'émettre un vœu: il serait très souhaitable que les spectroscopistes en Résonance Magnétique Nucléaire prennent la décision de définir, pour la présentation des résultats, des conventions cohérentes qui puissent être universellement adoptées. Il en résulterait une meilleure compréhension des résultats publiés et la confrontation de ceux-ci serait alors grandement facilitée.

REFERENCES

- 1- R. C. HIRST, D. M. GRANT, E. G. PAUL, J. Chem. Phys., 44, 4305, (1966)
- 2- G. V. D. TIERS, J. Chem. Phys., 62, 1151, (1958)
- 3- G. FILIPOVICH, G. V. D. TIERS, J. Phys. Chem., 63, 761, (1959)
- 4- R. RAMANADIN, Thèse ORSAY, (1964)
- 5- G. ARANDA, J. JULLIEN, J. A. MARTIN, Bull. Soc. Chim. Fr., 1890, (1965)
- 6- G. ARANDA, Thèse ORSAY, en préparation.
- 7- J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, High Resolution N. M. R. Spectroscopy, Mc. Graw Hill, London, (1959)
- 8- S. CASTELLANO, A. A. BOTHNER-BY, J. Chem. Phys., 41, 3863, (1964)
- 9- C. N. BANWELL, N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc., A 263, 136, (1961)
- 10- J. A. MARTIN, M. J. HURON, C. R. Acad. Sci., 263, 1073, (1966)
- 11- R. J. ABRAHAM, H. J. BERNSTEIN, Can. J. Chem., 39, 216, (1961)
- 12- J. A. MARTIN, M. J. HURON, à paraître.
- 13- M. RUEDLER-CHAUVIN, Thèse NANCY, en préparation.
- 14- R. JACQUESY, J. LEVISALLES, Bull. Soc. Chim. Fr., 1884, (1966)
- 15- R. JACQUESY, Thèse NANCY, (1966)
- 16- F. A. BOVEY, E. W. ANDERSON, F. P. HOOD, R. L. KORNEGAY, J. Chem. Phys., 40, 3099, (1964)
- 17- G. ARANDA, J. JULLIEN, J. A. MARTIN, Bull. Soc. Chim. Fr., 2850, (1966)
- 18- A. A. BOTHNER-BY, Advances in Magnetic Resonance, Academic Press, New York, 196, (1965)
- 19- J. A. POPLE, A. A. BOTHNER-BY, J. Chem. Phys., 42, 1339, (1965)
- 20- L. D. HALL, J. F. MANVILLE, Chem. and Ind., 23, 991, (1965)
- 21- J. JONAS, A. ALLERHAND, H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys., 42, 3396, (1965)
- 22- R. A. NEWMARK, C. H. SEDERHOLM, J. Chem. Phys., 43, 602, (1965)
- 23- H. S. GUTOWSKY, H. S. BELFORD, P. E. Mc. MAHON, J. Chem. Phys., 36, 3353, (1962)
- 24- R. J. ABRAHAM, L. CAVALLI, K. G. R. PACHLER, Mol. Phys., 11, 471, (1966)
- 25- M. L. HUGGINS, J. Am. Chem. Soc., 75, 4123, (1953)

- 26- N.S. BHACCA, D.H. WILLIAMS, Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Holden-Day, London, (1964)
- 27- R.J. ABRAHAM, J.S.E. HOLKER, J. Chem. Soc., 806, (1963)
- 28- M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 30, 11, (1959)
- 29- N.F. RAMSAY, Phys. Rev., 91, 303, (1953)
- 30- J.A. POPLER, Mol. Phys., 1, 216, (1958)
- 31- J.W. EMSLEY, J. FEENEY, L.H. SUTCLIFFE, High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon, London, (1965)
- 32- R.J. ABRAHAM, L. CAVALLI, Mol. Phys., 9, 67, (1965)
- 33- J.R. CAVANAUGH, B.P. DAILEY, J. Chem. Phys., 34, 1099, (1961)
- 34- R.J. ABRAHAM, K.G.R. PACHLER, Mol. Phys., 7, 165, (1964)
- 35- H. FINEGOLD, J. Chem. Phys., 41, 1808, (1964)
- 36- E.I. SNYDER, J. Am. Chem. Soc., 88, 1165, (1966)
- 37- S.L. STAFFORD, J.D. BALDESCHWIELER, J. Am. Chem. Soc., 83, 4473, (1961)
- 38- P.J. KRUEGER, H.D. METTEE, Can. J. Chem., 42, 326, (1964)
- 39- S.G. FRANKISS, J. Phys. Chem., 67, 752, (1963)
- 40- G.P. VAN DER KELEN, Z. ECKHAUT, J. Mol. Spec., 10, 141, (1963)
- 41- D.D. ELLEMAN, L.C. BROWN, D. WILLIAMS, J. Mol. Spec., 7, 307, (1961)
- 42- A. SAIKA, C.P. SLICHTER, J. Chem. Phys., 22, 26, (1954)
- 43- N.F. RAMSAY, Phys. Rev., 78, 699, (1950)
- 44- M. KARPLUS, T.P. DAS, J. Chem. Phys., 34, 1683, (1961)
- 45- G. ARANDA, J. JULLIEN, J.A. MARTIN, R. RAMANADIN, NMR in Chemistry, Academic Press, London, 299, (1965)
- 46- H. EYRING, J. MAGEE, T. REE, R.P. SMITH, J. Am. Chem. Soc., 73, 2263, (1951)
- 47- P. SMITH, E.M. MORTENSEN, J. Am. Chem. Soc., 78, 3932, (1956)
- 48- J. JULLIEN, H. STAHL-LARIVIERE, Bull. Soc. Chim. Fr., 420, (1966)
- 49- J. JULLIEN, H. STAHL-LARIVIERE, Bull. Soc. Chim. Fr., 99, (1967)
- 50- A.D. BUCKINGHAM, Can. J. Chem., 38, 300, (1960)
- 51- R.F. ZURCHER, NMR in Chemistry, Academic Press, London, 45, (1965)
- 52- J.W. EMSLEY, Mol. Phys., 9, 381, (1965)
- 53- J.A. MARTIN, C.R. Acad. Sci., 261, 4385, (1965)
- 54- J.A. MARTIN, M. CHAUVIN, J. LEVISALLES, Tetra. Let., 25, 2879, (1966)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
I- APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	7
1- L'appareillage fondamental	7
A- Le spectromètre	7
B- L'électroaimant	8
C- Installation générale	10
2- Les techniques de mesure	10
A- Etalonnage des spectres	10
B- Détermination de la concentration des solutions	11
C- Contrôle et mesure de la température	13
II- ANALYSE DES SPECTRES	15
1- Généralités	15
A- Calcul théorique des spectres	15
B- Enregistrement des spectres	17
C- Influence des conditions expérimentales sur les spectres de R. M. N.	19
2- Spectres des composés acycliques	20
A- Spectres du premier ordre	22
B- Spectres non du premier ordre	22
1- Généralités	22
2- Spectres de type ABCX	29
3- Spectres de type ABCR ₃ X	39

3- Spectres des composés cycliques	49
A- Généralités	49
B- Composés cyclohexaniques de conformation chaise	50
a- Fluorostéroïdes	50
α - Fluor équatorial sur carbone secondaire	51
β - Fluor axial sur carbone tertiaire	55
γ - Fluor axial sur carbone secondaire	55
b- Fluorocyclohexanol trans	64
C- Fluorotétralols trans	65
D- Composés cyclopentaniques	66
a- Fluoroindanols	66
b- Fluorocyclopentanol	66
III- RELATIONS ENTRE LES CONSTANTES DE COUPLAGE FLUOR-HYDROGENE ET LA STRUCTURE	69
1- Composés cycliques	69
A- Composés cyclohexaniques de conformation chaise	70
a- Constantes de couplage géminé	70
b- Constantes de couplage vicinal	71
B- Composés cyclohexaniques de conformation non chaise	76
2- Composés acycliques	83
A- Constantes de couplage vicinal	83
a- Cas de la libre rotation	83
b- Cas où il n'y a pas libre rotation	86
α - Méthode de calcul de la population d'un rotamère	86
β - Fluoroalcools primaires	89
γ - Fluoroalcools secondaires	94
B- Constantes de couplage géminé	99
C- Constantes de couplage lointain	103
IV- RELATIONS ENTRE LE DEPLACEMENT CHIMIQUE DU FLUOR ET LA STRUCTURE	105
1- Résultats expérimentaux	105
A- Composés cycliques	105
a- Effet des conditions physicochimiques	105
b- Effet du degré de substitution du carbone fluoré	106
c- Effet de la stéréochimie des substituants	108

B- Composés acycliques	112
a- Effet des conditions physicochimiques	112
b- Effet du degré de substitution du carbone fluoré	112
c- Effet d'un substituant en α	114
2- Données théoriques	115
A- Effet du degré de substitution du carbone fluoré	115
B- Effet de la stéréochimie des substituants en α	116
CONCLUSION	119
REFERENCES	121

